

Entwicklung von Janus-Partikeln auf Basis des Schichtsilicats Kaolinit

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) im Fach Chemie

der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Dunja Ina Hirsemann

geboren in Nürnberg

Bayreuth, 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2008 bis Oktober 2011 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I (ACI) an der Universität Bayreuth unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Josef Breu angefertigt.

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Beate Lohnert

Dissertation eingereicht am: 27. September 2011

Wissenschaftliches Kolloquium: 16. Mai 2012

Prüfungsausschuss:

Erstgutachter: Prof. Dr. Josef Breu

Zweitgutachter: Prof. Dr. Jürgen Senker

Drittprüfer: Prof. Dr. Hans Keppler

Vorsitzender: Prof. Dr. Axel Müller

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft etwas,
in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,
wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein

Für meine und die coolste Oma

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	ix
1. Summary	1
2. Zusammenfassung	3
3. Einführung	5
3.1. Allgemeine Definition des Janus-Charakters	5
3.2. Herstellung von Janus-Partikeln	6
3.3. Anwendung von Janus-Partikel als Phasenvermittler	8
3.4. Anwendung von Schichtsilicaten in Polymer Blends	11
3.5. Kaolinit – Struktur und Reaktivität	12
3.5.1. Strukturelle Aspekte und Morphologie	12
3.5.2. Interkalationschemie von Kaolinit	13
3.6. Modifikation von Kaolinit – Oberflächeneigenschaften und Nachweismethoden	14
3.6.1. Modifikation der TS von Kaolinit	15
3.6.2. Modifikation der OS von Kaolinit	17
3.7. Problemstellung	22
4. Synopsis	24
4.1. Nachweise der kovalenten Bindung von EG an die OS von Kaolinit	24
4.2. Nachweis des Janus-Charakters von Kaolinit	28
4.3. Phasenvermittlung durch modifizierten Kaolinit in dem Polymer Blend	
PS/PMMA	32
5. Ergebnisse	36
5.1. Nachweis einer kovalenten Anbindung von EG an die OS der Kaolinitlamellen	36
5.1.1. Covalent Grafting to μ -Hydroxy Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study ...	37
5.2. Synthese von Kaolinit basierten Janus Partikeln	63

5.2.1.	Large-scale, Low-cost Fabrication of Janus-type Emulsifiers by Selective Decoration of Natural Kaolinite Platelets.....	64
5.3.	Phasenvermittlung des Polymerblend PS-PMMA mittels modifiziertem Kaolinit...	86
5.3.1.	Kaolinite as Compatibilizer for Polystyrenen-Poly(Methyl Methacrylate) Blends.....	87
6.	Quellen	112
7.	Publikationsliste	116
7.1.	Publikationen.....	116
7.2.	Patente	116
7.3.	Vorträge und Posterbeiträge	117
8.	Danksagung.....	118
9.	Erklärung des Verfassers.....	120

Abkürzungsverzeichnis

1D, 2D, 3D	eindimensional, zweidimensional, dreidimensional
α	Phase α
AAS	Atom absorption spectroscopy
AHS	Äußere Helmholtzschicht
β	Phase β
BET	Methode zur Oberflächenbestimmung benannt nach ihren Erfindern: Brunauer, Emmett und Teller
γ	Grenzflächenspannung
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO Kaolinit	Dimethylsulfoxid interkalierter Kaolinit
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EG	Ethylenglycol
EG Kaolinit	Ethylenglycol interkalierter Kaolinit
EVA	Ethylen-Vinyl-Acetat
η	Anisotropiekonstante
IHS	innere Helmholtzschicht
IR	Infrarot
KAK	Kationenaustauschkapazität
μm	Mikrometer
M_2	zweites Moment
MAS	magic angle spinning (Rotation im magischen Winkel)
MQMAS	multiquantum magic angle spinning
NMF	N-Methyl-Formamid
NMR	nuclear magnetic resonance
OS	external octahedral surface, externe Oktaederoberfläche
P	Partikel

PCM	Poly(3-(2,3-Dihydroxybenzoyloxy) Propyl Methacrylat) ₄₆ - <i>stat</i> -(Methyl Methacrylat) ₄₆₆
PDPS	Poly((2-(Dimethylamino) Ethyl Methacrylat) ₉₂ - <i>block</i> - Polystyrol) ₆₀₇ Kationen
PMMA	Polymethyl Methacrylat
PS	Polystyrol
ppm	parts per million
θ	Kontaktwinkel
QCC	quadrupolare Kopplungskonstante
r	Radius
R	Abstand
READOR	rotational echo adiabatic passage double resonance
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	Ruthenium-Tris-2,2'-Bipyridin-Komplex
SIMS	Secondary ion mass spectroscopy
TGA	thermogravimetrische Analyse
TS	external tetrahedral surface, externe Tetraederoberfläche
UV	ultraviolet
UV-Vis	ultraviolet-visable
wt%	Gewichtsprozent

1. Summary

Some parts of the following work were accomplished in cooperation with Bayer MaterialScience, Leverkusen.

The main achievement of this dissertation was to produce Janus-particles on the basis of the layered silicate kaolinite. This novel method of fabricating Janus-particles features a tailor-made adjustment of the surface tensions of both prominent outer planes, the so called basal planes, of the kaolinite.

The 1:1 layered silicate kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ is a cheap natural mineral which offers a polar structure and therefore, possesses two chemically different basal planes. The two opposing external basal planes of the kaolinite platelets consist of an $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ octahedral layer (octahedral surface, OS), which is capped by μ -hydroxyl groups at the external surface, and the other basal plane of the kaolinite is capped by basal oxygen atoms of the SiO_4 tetrahedral layer (tetrahedral surface, TS). By addressing these chemically different basal planes a particle with a distinct Janus-character was synthesized. This is a much cheaper route to produce Janus-particles as compared to established methods.

Therefore, the first goal was to ensure a covalent, irreversible modification of the octahedral aluminol basal plane of the kaolinite platelets. A solid-state NMR study of the model system EG kaolinite was accomplished, because, due to the intercalation of EG in the interlayer space of kaolinite, this system offers an increased grafting density per gram kaolinite. The ^{27}Al MQMAS measurement of EG kaolinite showed already that 60 % of the ^{27}Al nuclei of the octahedral layer possess a drastically different chemical surrounding most likely caused by a covalent bond. The REAPDOR measurements of EG kaolinite allow to determine a distance of 3.1 Å between the ^{13}C nucleus of the EG and the ^{27}Al nuclei of the kaolinite. This distance unequivocally proves the covalent grafting of the EG molecules onto the octahedral layer of the kaolinite.

Based on this knowledge a modification of the OS of the kaolinite was achieved by a reaction of the kaolinite with catechol which is even more reactive than the EG. Additionally, the tetrahedral basal plane was modified by ion exchange of hydrated Na^+ by $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Modifications of both, OS and TS, were confirmed separately and moreover, the selectivity of

the modification could be proven by SIMS measurements. This was the first time that Janus-particles were produced on the basis of the layered silicate kaolinite. In addition, a specific adjustment of the surface tension of basal planes of kaolinite for an immiscible two-component-system like oil and water was successfully realized and a stabilized emulsion could be prepared.

One step further, the modified kaolinite platelets were applied as compatibilizer in a PS/PMMA blend. Here, the external basal planes of the kaolinite were modified by two specific copolymers. One copolymer possesses catechol-groups to anchor at the OS, while positively charged groups of the other copolymer allow for changing the surface tension of the TS. The consecutive modification of the kaolinite with the copolymers was successfully proven by ^{13}C solid-state NMR measurements. Finally, the embedding in the PS/PMMA blend film showed that the modified kaolinite particles exhibit a very high interface activity due to this tailored adjustment of the surface tensions, which is much more specific than that of the unmodified kaolinite.

This dissertation is cumulative. All the results are summarized in chapter 4 and explained in more detail in the manuscripts in chapter 5.

2. Zusammenfassung

Einige Teile der folgenden Arbeit wurden in Kooperation mit Bayer MaterialScience (Leverkusen) erstellt.

Die wichtigste Errungenschaft dieser Dissertation war die Produktion von Janus-Partikeln auf Basis des Schichtsilicats Kaolinit. Diese neue Methode zur Fabrikation von Janus-Partikeln ermöglicht eine maßgeschneiderte Anpassung der Grenzflächenspannungen von beiden äußeren Oberflächen, den so genannten Basalflächen, des Kaolinit.

Das 1:1 Schichtsilicat Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ist ein preisgünstiges, natürliches Mineral, das eine polare Struktur aufweist, und besitzt daher zwei chemisch unterschiedliche Basalflächen. Die zwei gegenüberliegenden externen Basalflächen des Kaolinitplättchens bestehen aus einer $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ oktaedrischen Schicht (oktaedrische Oberfläche, OS), die von μ -Hydroxyl-Gruppen begrenzt ist und die andere Basalfläche des Kaolinit ist begrenzt durch die basalen Sauerstoffatome der SiO_4 tetraedrischen Schicht (tetraedrische Oberfläche, TS). Durch die Adressierung dieser chemisch unterschiedlichen Basalflächen entsteht ein Partikel mit einem ausgeprägten Janus-Charakter. Dies ist eine viel billigere Route um Janus-Partikel zu produzieren, verglichen mit den etablierten Methoden.

Daher war das erste Ziel eine kovalente, irreversible Modifikation der oktaedrischen Aluminol-Basalfläche des Kaolinitplättchens sicherzustellen. Eine Festkörper NMR Studie des Modellsystems EG Kaolinit wurde durchgeführt, da auf Grund der Interkalation von EG in den Zwischenschichtraum von Kaolinit dieses System eine erhöhte grafting Dichte pro Gramm Kaolinit aufweist. Die ^{27}Al MQMAS Messungen von EG Kaolinit zeigten bereits, dass 60% der ^{27}Al Kerne der oktaedrischen Schicht eine drastisch veränderte chemische Umgebung besitzen, was höchstwahrscheinlich durch eine kovalente Bindung verursacht wird. Die REAPDOR Messungen an EG Kaolinit erlauben eine Bestimmung des Abstandes von 3.1 Å zwischen dem ^{13}C Kern des EGs und der ^{27}Al Kerne des Kaolinit. Dieser Abstand beweist eindeutig ein kovalentes Aufpfropfen der EG Moleküle auf die oktaedrische Schicht des Kaolinit.

Basierend auf dieser Erkenntnis wurde eine Modifikation der OS von Kaolinit ausgeführt durch eine Reaktion von Kaolinit mit Catechol, das sogar noch reaktiver als EG ist. Zusätzlich wurde die tetraedrische Basalfläche durch einen Ionenaustausch von hydratisiertem Na^+

gegen $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ modifiziert. Die Modifikation von beidem, OS und TS, wurde separat bestätigt und überdies konnte die Selektivität der Modifikation durch SIMS Messungen bewiesen werden. Dies war das erste Mal, dass Janus-Partikel auf Basis des Schichtsilicats Kaolinit produziert wurden. Zusätzlich wurde eine spezifische Anpassung der Grenzflächenspannung der Basalflächen von Kaolinit für ein unmischbares Zwei-Komponenten-System wie Öl und Wasser erfolgreich realisiert und eine stabilisierte Emulsion konnte hergestellt werden.

In einem weiteren Schritt wurden diese modifizierten Kaolinitplättchen als Phasenvermittler in einem PS/PMMA blend angewandt. Hierbei wurden die externen Basalflächen von Kaolinit durch zwei Copolymere modifiziert. Ein Copolymer besaß Catechol-Gruppen um an die OS zu ankern, während die positiv geladenen Gruppen des anderen Copolymers es erlaubten, die Grenzflächenspannung der TS zu ändern. Die konsekutive Modifikation von Kaolinit mit den Copolymeren wurde erfolgreich mittels ^{13}C Festkörper NMR Messungen nachgewiesen. Zuletzt zeigte die Einbettung in einen PS/PMMA Film, dass die modifizierten Kaolinit-Partikel eine sehr hohe Grenzflächenaktivität aufweisen auf Grund der maßgeschneiderten Anpassung der Grenzflächenspannungen, die viel spezifischer ist als die des unmodifizierten Kaolinit.

Diese Dissertation ist kumulativ. Alle Ergebnisse sind in Kapitel 4 zusammengefasst und im Detail in den Manuskripten in Kapitel 5 erklärt.

3. Einführung

3.1. Allgemeine Definition des Janus-Charakters

Der römische Gott Janus war der Pförtner des Himmels und verantwortlich für Türen und Tore. Ihm zu Ehren wurde in Rom ein Tempel erbaut, dessen Tore während der Kriegszeit stets offen und in Friedenszeiten geschlossen waren.^[1] Desweiteren war Janus auch der Gott von Anfang und Ende. Im Zuge dessen wurde der erste Monat des Jahres „Januar“ nach ihm benannt. Janus wird oft als Doppelkopf dargestellt, um den Anfang mit einer vorausblickenden Kopfhälfte und das Ende mit einer zurückblickenden Kopfhälfte zu symbolisieren. Dadurch soll der Zwiespalt zwischen Anfang und Ende visualisiert werden (Abbildung 1).



Abbildung 1: Römische Münze aus dem Jahr um 220 mit einer angedeuteten polaren Kristallstruktur.

Der Gott Janus ist jedoch nicht nur Namenspate für den ersten Monat des Jahres, sondern seine symbolische Doppelköpfigkeit ist auch namensgebend für chemische Partikel, die zu meist zwei Regionen mit unterschiedlichen Polaritäten oder chemischen Funktionalitäten besitzen.^[2,3] Wichtig hierbei ist, dass die Janus-Partikel einen nicht zentrosymmetrischen, polaren Aufbau besitzen, was die Synthese ausgehend von einem symmetrischen Material extrem erschwert.

Janus-Partikel lassen sich nach ihrer Morphologie in mehrere Klassen einteilen.^[4] Hierbei sind sphärische Partikel (3D), scheibchen- oder plättchenartige Partikel (2D) oder in selteneren Fällen Stäbchen (1D) zu nennen. In Abbildung 1 ist eine plättchenförmige, polare Kristallstruktur auf der Janusmünze angedeutet, die damit in die Klasse der 2D Janus-Partikel einzuordnen ist. In der Natur gibt es neben dieser 2D Struktur viel weitere, auch 3D Vertreter, die einen natürlichen Janus-Charakter besitzen, z.B. Proteine.^[5]

Die beiden Gesichter oder chemisch unterschiedlichen Seiten eines Janus-Partikels können durch gezielte chemische Veränderung (Modifikation) der jeweiligen Hemisphären völlig neue Eigenschaften erhalten, die auf spezielle Anwendungen gezielt abgestimmt werden können. Theoretisch sind hier auch komplexere Strukturen denkbar, die mehr als zwei unterschiedliche Seiten aufweisen und ebenfalls separat adressiert werden können. Diese Strukturen können entweder auf synthetischem Wege hergestellt oder es können natürliche Materialien, die einen strukturellen Janus-Charakter besitzen, genutzt werden. Diese natürlichen Materialien, sind jedoch sehr spärlich untersucht, während die gezielte Herstellung von Janus-Partikel z.B. durch Symmetriebruch sehr intensiv beforscht ist, was in Kapitel 3.2 näher erläutert werden soll.

3.2. Herstellung von Janus-Partikeln

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten zur Herstellung von Janus-Partikeln. Diese sollen hier in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen ist die vielbeforschte Gruppe der Janus-Partikel zu nennen, die synthetisch und ausgehend von symmetrischen Materialien hergestellt werden. Die zweite Gruppe, die auf natürlichen, polaren Strukturen basierenden Janus-Partikel, deren Grenzflächenspannungen durch chemische Modifikation gezielt verändert werden können, spielen im Vergleich eine eher untergeordnete Rolle.

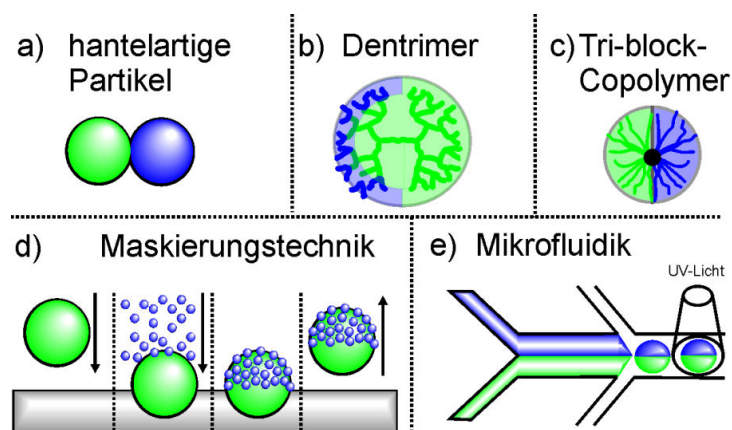


Abbildung 2. Verschiedene Ansätze zur Herstellung von Janus-Partikeln: a) Synthese von anorganischen, hantelartigen Partikeln, b) Kupplung von verzweigten Polymeren zu Janus-Dendrimeren, c) Synthese von amphiphilen Tri-block-Copolymeren, d) Maskierungstechniken und e) Mikrofluidik.

In die erste Gruppe können die Janus-Partikel eingeordnet werden, die sich spontan in situ bilden. Diese Janus-Partikel sind meist anorganischer Natur und weisen eine hantelartige Morphologie auf.^[6-10] Da jedoch der Bildungsmechanismus nicht verstanden ist, sind hier nur begrenzte Kombinationsmöglichkeiten von meist Edelmetallen wie Au mit Metalloxiden wie Fe_3O_4 zu nennen (Abbildung 2a).

Des Weiteren können auf synthetischem Wege Polymer-basierte Janus-Partikel hergestellt werden. In diesem Sektor fallen z.B. Dendrimer^[11,12] basierte Janus-Partikel, deren verschiedene Dendrimer-Hemisphären separat synthetisch hergestellt und anschließend gekuppelt werden müssen (Abbildung 2b). Als weiteres Beispiel für Polymer-basierte Janus-Partikel sind Tri-block-Terpolymere zu nennen, die je nach Zusammensetzung der einzelnen Polymerblöcke durch Phase-segregation Janus-Partikel unterschiedlichster Morphologie ausbilden (Abbildung 2c).^[13,14] Diese Polymer-basierten Janus-Partikel müssen jedoch auf sehr aufwändigem und damit auch vergleichsweise teurerem Weg hergestellt werden.

Darüber hinaus existieren Janus-Partikel, die durch verschiedenste Maskierungstechniken anfertigt werden. Die gängigste Methode ist hierbei, die Partikel an einer flüssig-flüssig^[15] oder einer fest-flüssig^[16-19] Grenzfläche durch Selbstorganisation anzuordnen. Im Folgenden wird eine Hemisphäre mit dem in Lösung befindlichen Modifikator chemisch verändert und anschließend werden die nun entstandenen Janus-Partikel wieder aus der Grenzfläche entfernt (Abbildung 2d). Allerdings lassen sich diese gut funktionierenden Maskierungstechniken nur sehr schwer industriell in großem Maß realisieren. Eine weitere technisch anspruchsvolle Methode ist die Mikrofluidik, bei der geschmolzene Polymere in einem Fluss vereinigt und anschließend mit UV Strahlung gehärtet werden (Abbildung 2e).^[20-22]

Alle bisher genannten Methoden haben gemeinsam, dass sie entweder durch einen Bruch in der Zentrosymmetrie geschaffen werden oder der Janus-Partikel synthetisch aufwändig produziert werden muss. Beide Wege weisen große Nachteile auf, die eine wirtschaftliche Nutzung in großem Maßstab verhindern.

Die zweite große Gruppe von Janus-Partikeln, die sich natürliche, polare Strukturen zu Nutze macht, hat bis dato wenig Aufmerksamkeit erfahren. Lediglich im Bereich der Peptide sind vereinzelte Arbeiten zu finden, die Peptide mit zwei oder mehreren unterschiedlichen, jedoch segregierten Funktionalitäten für gezielte chemische Modifikationen verwenden.^[5,23]

Allerdings standen bei diesen Untersuchungen eher die prinzipielle Machbarkeit als eine tatsächliche Anwendung im Vordergrund.

3.3. Anwendung von Janus-Partikel als Phasenvermittler

Trotz der zahlreichen denkbaren Anwendungsfelder, die im Folgenden zusammengefasst sind, gibt es bisher keine kommerzielle Anwendung von Janus-Partikeln; das enorme Entwicklungspotential liegt bisher brach. Die möglichen Anwendungen von Janus-Partikeln erstrecken sich über ein sehr breites wissenschaftliches Feld. Dieses reicht von den biomedizinischen Bereichen,^[24] wie einer gezielten Pharmakotherapie und abbildenden Methoden, über katalytische Anwendungen als Nanoroboter^[25,26], bis hin zu physikalischen, anwendungsbezogenen Feldern, wie einem elektrisch schaltbaren Display, das auf der Basis von Janus-Partikeln geschaffen wurde.^[27]

Ein besonderer Fokus in dieser Arbeit kommt dem Bereich der Phasenvermittlung zu, da bei Janus-Partikeln die Benetzbarkeit der beiden Hemisphären gezielt eingestellt und somit ein stark verbessertes Grenzflächenverhalten erzielt werden kann.^[28] Diese soll im Folgenden zunächst theoretisch beleuchtet werden.

Je besser die Oberflächenbenetzung beider Hemisphären des Partikels P ist, desto näher an 90° ist der Kontaktwinkel θ . Dieser Winkel θ wird, wie in Abbildung 3 verdeutlicht, durch die Grenzfläche α, β und durch die Tangente an den Partikel am Schnittpunkt des Partikeln mit der Grenzfläche aufgespannt. Zur Minimierung der Oberflächenenergie müssen die Grenzflächenspannungen $\gamma_{\alpha, P}$ und $\gamma_{P, \beta}$ zwischen dem Partikel P und der jeweiligen Phase gering sein. Sind $\gamma_{\alpha, P}$ und $\gamma_{P, \beta}$ beide sehr klein, induziert dies eine Selbstorganisation der Partikel an der Grenzfläche. In Folge dessen wird die reine Kontaktfläche $A_{\alpha, \beta}$ der beiden nicht mischbaren Phasen α und β , die eine sehr große Grenzflächenspannung $\gamma_{\alpha, \beta}$ besitzen, extrem reduziert. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der freien Oberflächenenergie G:

$$G = A_{\alpha, P} \gamma_{\alpha, P} + A_{\beta, P} \gamma_{\beta, P} - A_{\alpha, \beta} \gamma_{\alpha, \beta} \quad (3.1)$$

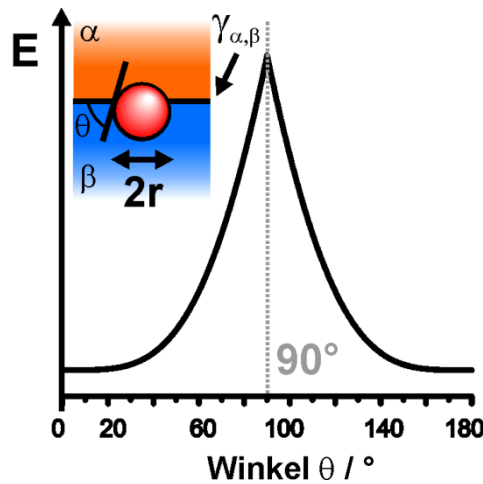


Abbildung 3. Winkelabhängiger Energiebeitrag, der aufgebracht werden muss, um einen Partikel P aus der Grenzfläche α, β zu entreißen.

Zusätzlich vergrößert sich die Energie E, die aufgebracht werden muss, um einen runden Partikel wieder aus der Grenzfläche zu entfernen, wenn der Kontaktwinkel nahe 90° ist, während sie mit steigender Abweichung von 90° stark absinkt (Formel (3.2)). Dies ist in Abbildung 3 visualisiert.^[29,30]

$$E = \pi r^2 \gamma_{\alpha, \beta} (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (3.2)$$

Die Energie, die aufgebracht werden muss, um einen Partikel aus der Grenzfläche zu entfernen, ist neben dem Kontaktwinkel θ und der Grenzflächenspannung $\gamma_{\alpha, \beta}$ zwischen den beiden Phasen α und β , auch quadratisch von dem Partikelradius r abhängig. Größere Partikel sind damit prinzipiell schwerer aus der Grenzfläche zu entfernen.

Alle bis dato diskutierten Fakten sind für sphärische Partikel gültig. Im Falle eines Plättchens ist dieser Sachverhalt etwas komplizierter, wenn der Partikel sich nicht komplett in der Grenzfläche befindet. In diesem Fall, also wenn die basalen Flächen des Plättchens sich in dieser gekippten Anordnung zur Grenzfläche und sich nicht parallel zu dieser befinden, kann kein energetisches Minimum gefunden werden. Daher ist die Energiebilanz am günstigsten, wenn sich der Partikel komplett in der Grenzfläche befindet.^[31] Die allgemeine Formel (3.1) kann dann unter Vernachlässigung des Kantenanteils eines runden Plättchens wie folgt vereinfacht werden:

$$G = r^2 \pi (\gamma_{\alpha, P} + \gamma_{\beta, P} - \gamma_{\alpha, \beta}) \quad (3.3)$$

Eine perfekte Abstimmung der Grenzflächen des Partikels bewirkt somit, dass beide Grenzflächenspannungen $\gamma_{\alpha,p}$ und $\gamma_{p,\beta}$ null sind und dadurch die beste phasenvermittelnde Wirkung einsetzt. Eine solche Konstellation der Grenzflächenspannungen ist jedoch nur durch Janus-Partikel zu erzielen, da bei einem Janus-Partikel die Grenzflächenspannungen beider Hemisphären individuell und gezielt auf die Grenzflächenspannungen der jeweiligen zu vermittelten Phasen α und β eingestellt werden können. Bei einem symmetrischen Partikel hingegen kann nur die Grenzflächenspannung zu einer Phase abgestimmt werden und somit gegen null tendieren, während die zweite Grenzflächenspannung immer ungleich null ist.

So können Janus-Partikel in Zweikomponentensystemen bestehend aus zwei nicht mischbaren Phasen zur Phasenvermittlung eingesetzt werden. Ein solches Zweikomponentensystem kann z.B. eine Emulsion oder ein Polymer Blend darstellen. Ein Polymer Blend ist definiert als eine physikalische Mischung zweier Homopolymere. Da jedoch die meisten Polymere nicht miteinander mischbar sind und segregieren, werden oft Phasenvermittler zugesetzt, um eine Morphologie zu stabilisieren, die chemische Unverträglichkeit der beiden Polymerphasen, also die Grenzflächenspannung an der Phasengrenze, zu reduzieren und damit die Eigenschaften des Polymer Blends zu verbessern.

Um die Frage der Wirtschaftlichkeit einer Phasenvermittlung eines Polymer Blends mit Janus-Partikeln zu beantworten, müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden. Zunächst zeigt es sich in der Praxis, dass die Abstimmung eines Polymer Blends günstiger ist, als die Synthese eines neuen maßgeschneiderten Polymers.^[32] So wurde bereits im Jahr 1987 abgeschätzt, dass etwa 60 bis 70 % der Polyolefine und rund 23% aller anderen Polymere als Blend verkauft wurden.^[33] Diese Zahlen heben die große Bedeutung der Polymer Blends hervor, auch wenn diese oft nicht als solche in der breiten Öffentlichkeit wahrgenommen werden.

Desweiteren ist der Einsatz von Janus-Partikeln als Phasenvermittlers jedoch nur wirtschaftlich, wenn diese entsprechend billig erzeugt werden können. Daher bieten sich natürliche, preiswerte, anorganische Materialien mit polaren Strukturen wie Kaolinit (200 €/Tonne) an, da sie einen inhärenten Janus-Charakter besitzen.

3.4. Anwendung von Schichtsilicaten in Polymer Blends

In der Literatur sind eine Vielzahl von Polymer Blends bekannt, die Schichtsilicat-Beimengungen beinhalten, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Hierbei wurden zumeist organophilisierte Schichtsilicate, wie Cloisite® 6A^[34] und Cloisite® 20A^[31,35,36] verwendet, um eine verbesserte Kompatibilität des Schichtsilicats mit der Polymermatrix zu gewährleisten. Jedoch ist diese Organophilisierung des kommerziell erhältlichen Schichtsilicats sehr unspezifisch und nicht auf die entsprechenden Polymerphasen abgestimmt. Bei zwei Polymerphasen (PMMA-EVA oder PP-PS)^[31,34,35] mit ähnlichen Polaritäten kann jedoch durch Beimengen von diesem organophilierten Schichtsilicat eine Anordnung dieser in der Grenzfläche erzielt werden, da die Grenzflächenspannungen des Schichtsilicats mit beiden Phasen vergleichbar sind und da bei der Schmelzextrusion diese organophilierten Plättchen einen reinen Pickering Effekt zeigen können. Allerdings ist meist auch ein Teil der Schichtsilicatpartikel im Volumen einer Polymerphase verteilt.

Dieses Konzept ist jedoch auf Polymer Blends mit einer hydrophoben und einer hydrophilen Polymerphase nicht anwendbar. So zeigt sich, dass sich die organophilierten Schichtsilicatpartikel bei Systemen mit hydrophilerem Polyamid völlig ungerichtet, zum Teil nur in dieser oder in der anderen Komponente aufhalten. Eine Anordnung an der Grenzfläche ist nicht gegeben.^[37-39]

Allerdings ist bemerkenswert, dass die Polymer Blends, denen Schichtsilicat zugemischt wurde ohne grenzflächenaktiv zu sein, bereits eine Verbesserung von Materialeigenschaften, wie z.B. des E-Moduls, zeigen. Die große Schwachstelle des Blends, die Unverträglichkeit und die hohe Grenzflächenspannung an der Phasengrenze beider Polymere, ist jedoch durch die Schichtsilicat-Beimengung noch nicht behoben. Durch eine Anlagerung von Partikeln an der Grenzfläche sollte diese Schwachstelle im Material, an der es häufig zu Ermüdungserscheinungen kommt, beseitigt werden können. Darüber hinaus kann durch eine perfekte Abstimmung des Partikels auf den Blend eine Reduktion der Grenzflächenspannung gegen Null erreicht werden. Dies wiederum kann nur durch Janus-Partikel in Perfektion realisiert werden. Eine Kombination der guten mechanischen Eigenschaften, die durch das Schichtsilicat erreicht werden, und der guten Grenzflächeneigenschaften von Janus-Partikeln sind daher erstrebenswert.

3.5. Kaolinit – Struktur und Reaktivität

3.5.1. Strukturelle Aspekte und Morphologie

Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) lässt sich strukturell in die Klasse der Schichtsilicate einordnen.^[40,41] Die einzelnen Schichten, die so genannten Lamellen, können anhand ihres Kondensationsmusters der apikalen Sauerstoffatome der Tetraederschicht mit den Sauerstoffatomen der Oktaederschicht in zwei Untergruppen, in die 1:1 Schichtsilicate und in die 2:1 Schichtsilicate, eingeteilt werden. Kaolinit ist der Unterklasse der 1:1 Schichtsilicate zuzuordnen, wobei im Falle des Kaolinites jeweils eine Tetraederschicht mit einer dioktaedrischen Oktaederschicht kondensiert ist (Abbildung 4). Die Oktaeder besitzen das dreiwertige Ion Aluminium als Zentralatom (Abbildung 4, hellblau), während sich im Zentrum der Tetraeder ein Silicium-Ion befindet (Abbildung 4, grün). Die einzelnen 1:1-Lamellen bilden durch Wasserstoffbrückenbindungen der μ -Hydroxid-Gruppen der Oktaederschicht mit dem Kagome-Netzwerk der Tetraederschicht entlang der kristallographischen c^* Achse einen Schichtstapel aus (Taktoid) (Abbildung 4, rechts).^[42] Der Abstand einer Lamelle zur nächsten beträgt 7.2 \AA und die laterale Ausdehnung erstreckt sich je nach Abbaugbiet von ca. 500 nm bis zu $15 \text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 4, links). Der gesamte Taktoid besitzt eine Höhe im Bereich von 70 nm bis 100 nm . In der Stapelfolge des Kaolinites lassen sich zudem weitestgehend keine Verzwillingungsphänomene beobachten, wodurch jeweils immer zwei unterschiedliche äußere basale Flächen entstehen und der polare Charakter der Kaolinitstruktur entlang der Stapelachse c^* makroskopisch erhalten bleibt.^[43,44] Wie in Abbildung 4 auf der rechten Seite verdeutlicht, soll im Folgenden die äußere Oktaederoberfläche mit OS und die äußere Tetraederoberfläche mit TS abgekürzt werden.

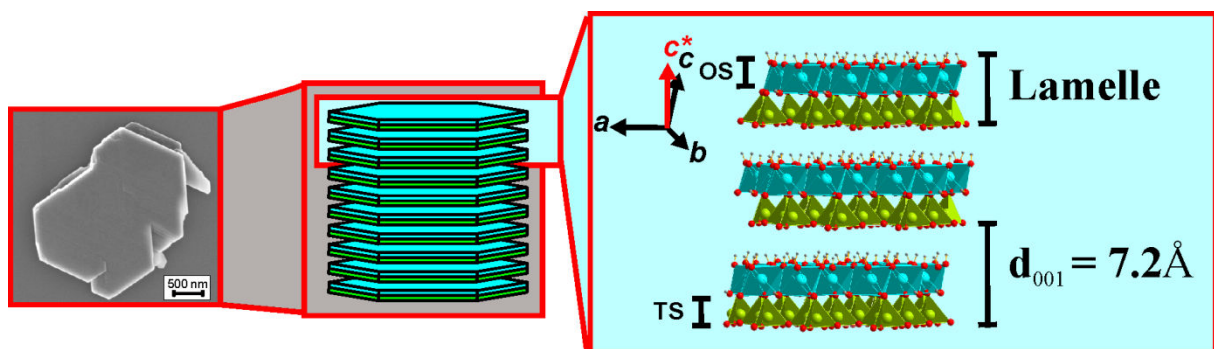


Abbildung 4: REM Aufnahme eines Kaolinit-Stapels (links), schematischer Aufbau eines Taktoids (Mitte) und dessen struktureller Aufbau (rechts).

Kaolinit kann durch thermische Behandlung in seiner Zusammensetzung verändert werden, wobei die Morphologie erhalten bleibt (Pseudomorphose). Ein Erhitzen über 500 °C bewirkt eine Umwandlung des Kaolinit zum Metakaolinit.^[45,46] Hierbei wird strukturelles Wasser aus den Oktaederschichten eliminiert. Dadurch kommt es zu einer strukturellen Veränderung der Oktaederschichten. Darüber hinaus bewirkt dies eine Störung des Wasserstoffbrückenmusters, was eine starke Zunahme der Rotations- und Translationsfehlordnungen mit sich bringt, die Metakaolinit röntgenographisch amorph machen.

3.5.2. Interkalationschemie von Kaolinit

Durch die starken Wasserstoffbrücken des Kaolinit ist auch die Interkalation, also die Einlagerung von Molekülen in den Zwischenschichtraum, nur erschwert möglich. Im Gegensatz zu 2:1 Schichtsilicaten, die sich durch einen Kationenaustausch von meist hydratisierbaren Ionen auszeichnen,^[47] können in die Zwischenschichträume des Kaolinit direkt nur Salze kurzkettiger Fettsäuren und neutrale Moleküle mit einem sehr hohen Dipolmoment interkaliert werden.^[47] Hierbei ist die Interkalation auf wenige Verbindungen, wie DMSO,^[48] Kaliumacetat^[49] und NMF^[50], beschränkt.

Neben einer sehr limitierten, direkten Interkalation kann jedoch nach dem Prinzip des Guest-Displacements das vorinterkalierte Intermediat durch andere Moleküle ersetzt werden, deren direkte Interkalation nicht möglich ist.^[51,52] Dies soll am Beispiel des EG Interkalats verdeutlicht werden, das nur durch indirekte Interkalation also z.B. durch eine Verdrängungsreaktion von DMSO gegen EG hergestellt werden kann (Abbildung 5).^[53] Der Schichtabstand wird bei der Interkalation von DMSO von 7.2 Å (Abbildung 5, schwarz) auf 11.2 Å aufgeweitet (Abbildung 5, rot) und im Folgenden wieder auf 9.4 Å durch die Verdrängungsreaktion mit EG (Abbildung 5, blau) verringert.

Darüber hinaus postulierten *Tunney et al.*^[54] erstmals 1993, dass es neben einer reinen physikalischen Interkalation zu einer chemischen Bindung zwischen Kaolinit und EG kommen kann. Diese wird im Kapitel 3.6.2 näher beleuchtet.

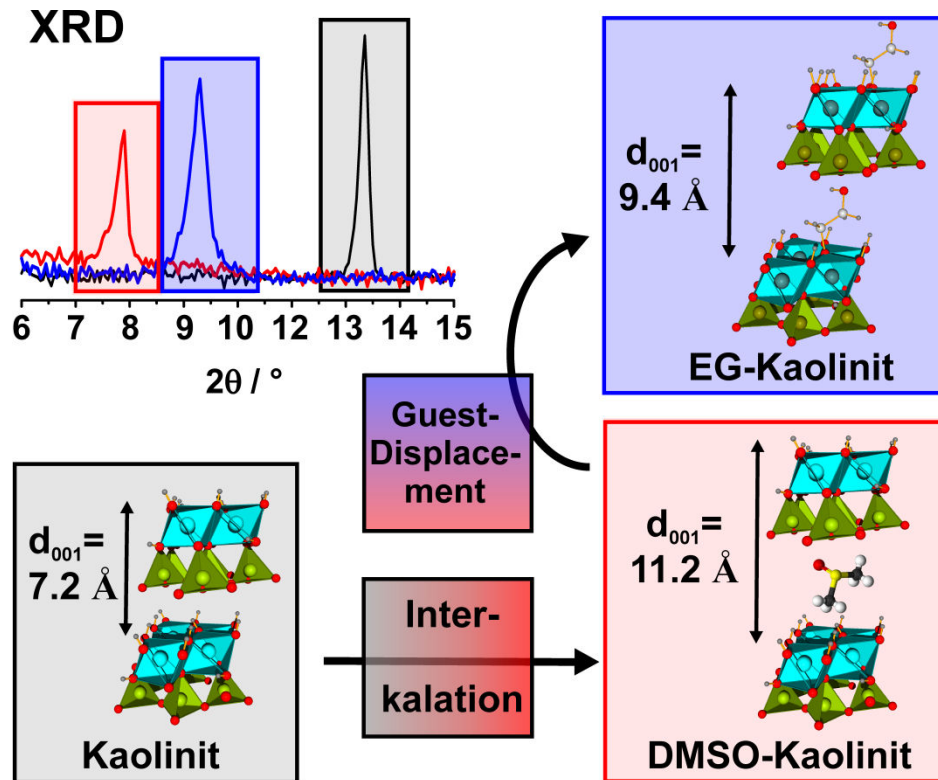


Abbildung 5: XRD des 001-Reflexes von reinem Kaolinit (schwarz), DMSO Kaolinit (rot) und EG Kaolinit (blau), sowie die Visualisierung der Interkalation von EG in den Zwischenschichtraum von Kaolinit via Guest-Displacement von DMSO.

3.6. Modifikation von Kaolinit – Oberflächeneigenschaften und Nachweismethoden

Neben der Interkalation, bei der auch die inneren Oberflächen modifiziert werden, eröffnet der polare Charakter der Kaolinit-tactoiden die Möglichkeit zur selektiven Modifikation der äußeren Oberflächen von Kaolinit, bei der gezielt die zwei chemisch unterschiedlichen Basalflächen des Kaolinit adressiert werden können. Die unterschiedliche Modifizierung der beiden basalen Flächen von Kaolinit und deren analytischer Nachweis soll in den folgenden zwei Unterkapiteln besprochen werden.

3.6.1. Modifikation der TS von Kaolinit

Kaolinit trägt aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung mit der Summenformel $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ formal keine Ladung. Allerdings kann es in Festkörperstrukturen durch mehrere Phänomene zur Ausbildung einer Oberflächenladung kommen; im Fall des Kaolinit wird diese durch eine isomorphe Substitution verursacht.^[55] Durch die natürliche, isomorphe Substitution der vierwertigen Si^{4+} Ionen in den Tetraederschichten gegen dreiwertige Al^{3+} Ionen entsteht eine negative Überschussladung. Diese negative Überschussladung kann jedoch nicht durch die positiven Kationen wie bei 2:1 Schichtsilicaten im Zwischenschichtraum kompensiert werden, sondern kann nur durch Gegenionen in der Helmholz- und in der diffusen Doppelschicht an der basalen Tetraederoberfläche (TS) und den Kanten ausgeglichen werden.^[56-58] Dadurch entsteht trotz sehr vereinzelter isomorpher Substitution eine relativ hohe KAK von ~ 2.6 mval/100g auf der TS.

Bei natürlichen Kaoliniten wird diese Überschussladung meist durch Natrium- oder Calcium-Ionen neutralisiert. Diese Ionen lassen sich leicht gegen andere Alkali- oder Erdalkali-Ionen oder Komplex-Kationen, aber auch Schwermetall-Ionen austauschen. Daher wird Kaolinit auch als Absorber für Schwermetallverunreinigung herangezogen. Hierbei können die Ionen, die auf der TS des Kaolinit lokalisiert sind, entsprechend ihrer KAK getauscht werden.^[59,60]

Diese Modifikation der TS kann mit Hilfe von Zetapotentialmessungen verfolgt werden. Kaolinit besitzt, wie schon erwähnt in wässriger Suspension, ein negatives Potential an der TS. Durch fest adsorbierte kationische Gegenionen in der Sternschicht, oder auch die innere (IHS) und äußere Helmholzschicht (AHS) genannt, und durch lose gebundene Kationen und Anionen in der diffusen Doppelschicht, wird das negative Potential mit fortschreitendem Abstand vom Partikel verringert und schließlich neutralisiert, wie aus Abbildung 6 ersichtlich ist. Durch Bewegung der Partikel z.B. durch lamellare Flüsse, Gravitation, Elektrophorese oder Elektroosmose^[61] kann an der Scherebene ein Teil der diffusen Doppelschicht abgestreift und das dadurch resultierende Potential ζ gemessen werden.

Die Dicke der diffusen Doppelschicht $1/\kappa$ ist, wie in Gleichung (3.4) beschrieben, von vier Faktoren abhängig, der Valenz z der verschiedenen Ionen, der Dielektrizitätskonstante des Mediums ϵ_0 , der Temperatur T und der Konzentration c der Ionen bzw. des Elektrolyts.^[62]

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\sqrt{\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \sum_{i=1}^N z_i^2 e^2 c_i} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

In wässrigen Suspensionen und bei 25 °C kann die Gleichung (3.4) wie folgt vereinfacht werden:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{3}{z\sqrt{c}} \quad (3.5)$$

Die Dicke der diffusen Doppelschicht nimmt somit mit der Erhöhung der Valenz z der Ionen in Lösung ab. Folglich wird durch einen Ionenaustausch von ein- gegen zweivalente Ionen die Dicke der diffusen Doppelschicht verringert. Somit wird bei gleichbleibender Scherebene das Zetapotential betragsmäßig erniedrigt oder sogar umgeladen (Abbildung 6). Des Weiteren kann durch Erhöhung des Elektrolythintergrunds c in der wässrigen Phase ebenfalls das Zetapotential von Kaolinit massiv betragsmäßig verringert werden.^[63] Diese beiden Sachverhalte haben starke Auswirkungen auf die Stabilität der modifizierten Kaolinit-Suspensionen, da eine Reduktion des Zetapotentials eines Kaolinitplättchens unter -25 mV eine Instabilität der wässrigen Suspension hervorruft. Die elektrostatische Abstoßung der Teilchen kann so weit abnehmen, dass sie in einem gewissen Partikelabstand betragsmäßig kleiner wird als die attraktive van-der-Waals-Anziehung zwischen den Kaolinitplättchen. In Folge dessen kann es zu einer Aggregation und Flockung kommen.

Obwohl es in der Literatur^[64,65] gewisse kontroverse Diskussionen über die Kompensation der permanenten negativen Ladung durch isomorphe Substitution von Kaolinit gibt, kann jedoch weitestgehend übereinstimmend festgehalten werden, dass diese auf der TS und an den Kanten kompensiert wird. Obwohl ein großer Teil der negativen Ladung des Kaolinit auf einer Basalfläche in der Sternschicht und der resultierenden diffusen Doppelschicht kompensiert werden muss, spielt der Platzbedarf bei kleineren Ionen keine Rolle. Sowohl die mit der Ba^{2+} -Methode bestimmte KAK als auch die durch ein Kationenaustausch von Na^+ gegen den sterisch relativ anspruchsvollen $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ Komplex (Platzbedarf: $\sim 100 \text{ \AA}^2$) sind identisch.

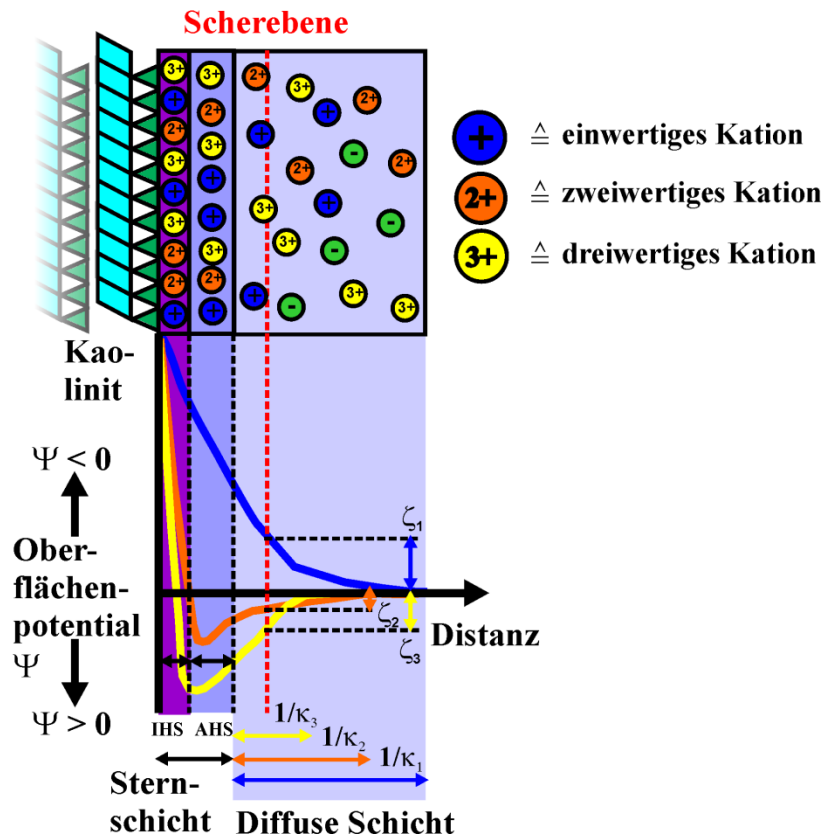


Abbildung 6: Zetapotentia ζ an der TS von Kaolinit: Im oberen Teil der Grafik ist schematisch die Anordnung der Ionen in der Stern- und der diffusen Schicht dargestellt. Im unteren Teil der Grafik ist Entwicklung des ζ von ein- (blau), zwei- (orange) und dreiwertigen (gelb) Kationen in Abhängigkeit der Distanz von der negativ geladenen TS von Kaolinit angegeben. Aus dem Verlauf der jeweiligen Potentiale können an der Scherebene (rot) die Potentiale ζ_1 , ζ_2 und ζ_3 entnommen werden. Die Dicke der diffusen Schicht ist im untersten Teil der Grafik mit $1/\kappa$ in der jeweiligen Farbe angegeben.

3.6.2. Modifikation der OS von Kaolinit

Neben der Modifikation der TS gibt es auch zahlreiche Indizien dafür, dass die gibbsitische OS von Kaolinit chemisch verändert werden kann. Hierbei sollen die μ -Hydroxid-Gruppen des Kaolinit mit den Hydroxid-Gruppen von z.B. Methanol^[50] oder Diolen,^[66,67] im besonderen von EG^[54,68], unter Wasserabspaltung reagieren. Auch weisen zahlreiche Veröffentlichungen mit Struktur-verwandten Aluminiumoxid / -hydroxidoberflächen auf eine solche grafting Reaktion hin.^[69,70] Als analytischer Beweis werden hierbei nicht eindeutige

und sehr kontrovers diskutierte IR Spektren angeführt, eine sehr gute Beständigkeit der Interkalate z.B. in Wasser und eine über TGA Messungen belegte erhöhte thermische Stabilität, wobei es erst bei vergleichsweise höherer Temperatur zur Deinterkalation der interkalierten Gastmoleküle kommt.

Neben reinen Alkoholen, die bereits eine Modifikation herbeiführen sollen, wurde auch für reaktivere Gruppen, wie Catechole, eine Reaktion mit Struktur-verwandten Oberflächen wie TiO_2 nachgewiesen.^[71] Dieses Konzept sollte auch auf die OS von Kaolinit anwendbar sein. Allerdings gestalten sich der Nachweis der Adsorption sowie der Nachweis einer tatsächlich rein kovalenten Anbindung von EG und Catechol an die OS als äußerst diffizil, auf Grund des hohen Verhältnisses von Volumen zu der Oberfläche. Die BET-Oberfläche von Kaolinit ist mit $4 \text{ m}^2/\text{g}$ sehr klein. Darüber hinaus entfallen von dieser BET-Oberfläche, bei einem Plättchendurchmesser von $2 \mu\text{m}$ und einer Plättchendicke von 70 nm , etwa 8% der Oberfläche auf die Kanten des Plättchens, während von den übrigen 92% der Oberfläche wiederum nur die Hälfte, also 46% der Gesamtoberfläche, der OS von Kaolinit zugeschrieben werden kann. Dies resultiert in einer reinen OS, die kleiner als $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ist, was den Nachweis einer monomolekularen Schicht eines Modifikators schwierig macht.

Zum Nachweis einer kovalenten Anbindung an die OS von Kaolinit sind zwei Festkörper NMR Methoden, MQMAS Messungen und REAPDOR Messungen, besonders geeignet. Diese Messmethoden sollen in den folgenden zwei Absätzen kurz erläutert werden:

- **MQMAS Messungen**

MQMAS ist eine Messmethode, die bei Quadrupolkernen ($I > \frac{1}{2}$) wie z.B. ^{27}Al angewandt wird. Diese Kerne besitzen neben Wechselwirkungen erster Ordnung auch die quadrupolare Wechselwirkung zweiter Ordnung, die meist eine starke Signalverbreiterung mit sich bringt. Durch die Rotation der Probe im magischen Winkel können jedoch nur Wechselwirkungen erster Ordnung eliminiert werden. Deshalb kann bei Quadrupolkernen auch mittels MAS keine Hochauflösung entstehen. In einem einfachen eindimensionalen Experiment überlagern sich die breiten, quadrupolaren Signale und eine Entfaltung, also eine Identifikation der einzelnen Signale, ist dadurch nicht möglich. Deshalb und auf Grund des relativ niedrigen apparativen Aufwands entwickelte sich die 1995 von *Frydman et al.*^[72] eingeführte MQMAS

zum Mittel der Wahl bei Untersuchungen von Quadrupolkernen. Dabei handelt es sich um eine zweidimensionale Messmethode, bei der in der Frequenzdomäne F_2 alle quadrupolaren Wechselwirkungen zweiter Ordnung erhalten sind, während in der F_1 Domäne diese Anteile ausgemittelt werden (Abbildung 7). Dadurch können Signale mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen und einer dadurch resultierenden unterschiedlichen Quadrupolkopplungskonstante (QCC) aufgelöst und separat angepasst werden (Abbildung 7).

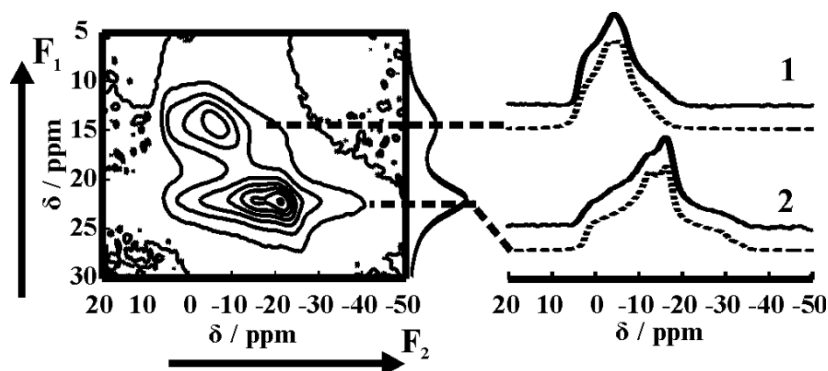


Abbildung 7. ^{27}Al MQMAS Spektrum von EG Kaolinit.

Bei einer MQMAS Messung wird eine Ausmittlung der quadrupolaren Wechselwirkungen zweiter Ordnung in der F_1 Domäne durch die Wahl des Spinzustands m während der zwei Evolutionszeiten t_1 und t_2 realisiert (Abbildung 8). Der Hamiltonian der quadrupolaren Wechselwirkung zweiter Ordnung ist von skalierenden Faktoren abhängig, die wie folgt definiert sind:^[73]

$$C_2^I(m) = 2m[8I(I+1) - 12m^2 - 3] \quad (3.6)$$

$$C_4^I(m) = 2m[18I(I+1) - 34m^2 - 5] \quad (3.7)$$

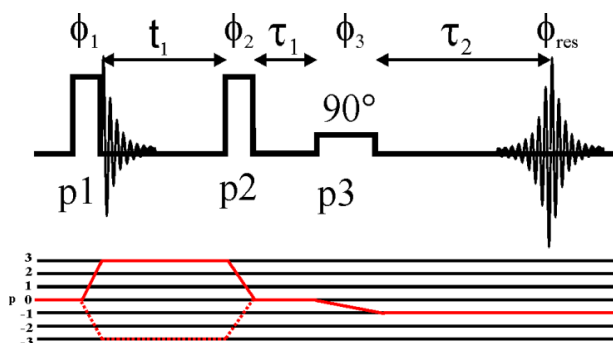


Abbildung 8. Pulssequenz einer MQMAS Messung.

Sind die Gleichungen (3.8) und (3.9) erfüllt, wird die quadrupolare Wechselwirkung zweiter Ordnung somit komplett ausgemittelt.

$$C_2^I(m_1)t_1 + C_2^I(m_2)t_2 = 0 \quad (3.8)$$

$$C_4^I(m_1)t_1 + C_4^I(m_2)t_2 = 0 \quad (3.9)$$

Da die Beobachtung des Zentralübergangs ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) bei einer Kohärenz erster Ordnung erfolgt, ist m_2 auf $1/2$ festgelegt. Die Wahl der anderen Übergangsordnung m_1 ist wählbar, wobei $m_1 \neq m_2$ gilt. Die Wahl des Kohärenzpfades wird mit Hilfe eines Cogwheel Phasenzykles bestimmt.^[74] Das Verhältnis der Evolutionszeiten t_1 und t_2 ist nach Gleichung (3.10) von den Koeffizienten $C_4^I(m_1)$ und $C_4^I(m_2)$ abhängig:

$$t_2 = \frac{|C_4^I(m_1)|}{|C_4^I(1/2)|} t_1 \quad (3.10)$$

Diese Art der Datenaufnahme wird split- t_1 -Messung genannt, da hierbei sowohl t_1 als auch t_2 inkrementiert werden.^[75] Eine weitere Möglichkeit der Datenakquisition besteht darin, nur die Zeit t_1 rotorsynchronisiert zu inkrementieren, wodurch das Echo des FIDs zu immer größeren Akquisitionszeiten verschoben wird. Nach der anschließenden zweidimensionalen *Fourier*-Transformation bilden die „eigentlichen“ Achsen der F_1 - und der F_2 -Domäne keinen rechten Winkel aus. Dadurch zeigen die durch quadrupolare Wechselwirkung hervorgerufenen breiten Signale eine Ausrichtung im Spektrum entsprechend der Gleichung (3.10) mit einer Steigung von z.B. 19/12 für 5/2-Kerne. Da bei dieser Darstellung beide Domänen anisotrope Anteile besitzen, ist das übliche Procedere der Darstellung von solchen MQMAS-Spektren diese so zu scheren, dass sich die Signalverbreiterungen parallel zur F_2 -Achse befinden.^[76,77] Dadurch kann erreicht werden, dass die F_1 -Domäne nur rein isotrope Komponenten besitzt.

Für weiterführende Informationen über MQMAS Messungen soll auf die Artikel von Medek^[73] und Kentgens^[78] verwiesen werden.

- **REAPDOR**

REAPDOR ist eine Messmethode, die eine Bestimmung molekularer Abstände zwischen Quadrupolkernen und Halbspinkernen erlaubt. Grundlage hierfür ist die dipolare Wechselwirkung D zwischen beiden Kernen, deren Größe mit dem Abstand r dieser wie folgt zusammenhängt:

$$D = \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar}{2\pi r^3} \quad (3.11)$$

Diese Methode wird ebenfalls unter MAS durchgeführt, um eine Hochauflösung zu garantieren. Allerdings wird unter MAS auch die heteronukleare dipolare Wechselwirkung ausgemittelt. Daher muss diese Wechselwirkung zwischen beiden zu beobachtenden Kernen wieder durch die Pulssequenz eingekoppelt werden.^[79,80]

Bei REAPDOR Messungen wird eine Messreihe (S) mit einem „adiabatic passage“ Puls, der auf dem Y-Kanal, in diesem Fall ^{27}Al , eingestrahlt wird (Abbildung 9, unten), aufgenommen, um die heteronukleare dipolare Wechselwirkung wieder einzukoppeln. Der adiabatische Puls hat dabei kürzer als eine Rotorperiode zu sein; im Idealfall $1/3$ der Rotorperiode ν_{rot} . Die Anzahl der Rotorperioden wird hierbei inkrementiert bzw. die Anzahl der 180° Pulse auf dem X-Kanal (Abbildung 9, oben) wird jeweils um zwei Pulse vor und nach dem adiabatischen Puls erhöht. Auf dem Y-Kanal wird unabhängig von der Anzahl der 180° Pulse immer nur ein Puls eingestrahlt.

Um den T_2 Abfall zu berücksichtigen, wird eine zweite Messreihe (S_0) als Referenzexperiment ohne diesen adiabatischen Puls auf dem Y-Kanal durchgeführt.

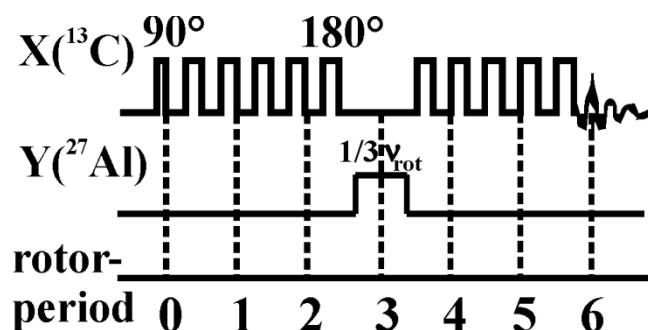


Abbildung 9. REAPDOR Pulssequenz nach sechs Rotorperioden.

Die jeweiligen Spektren der beiden Messreihen S_0 und S werden anschließend integriert und die Differenzen der Integrale werden normiert:

$$\frac{S_0(\tau) - S(\tau)}{S_0(\tau)} \quad (3.12)$$

Die resultierenden, zeitabhängigen Messpunkte müssen nun durch aufwendige Simulationen mit dem Programm *Simpson*^[81] anhand eines realistischen Spinsystems wiedergegeben werden. In das Spinsystem fließt die heteronukleare dipolare Wechselwirkung D mit ein. Außerdem müssen der Winkel des Dipoltensors zum äußeren Magnetfeld, sowie die anderen Eulerwinkel der Dipoltensoren berücksichtigt werden. Durch die Simulation der Messpunkte mit einem passenden Spinsystem können die heteronuklearen intra- oder intermolekularen Abstände bestimmt werden.

3.7. Problemstellung

Wie in den vorausgegangenen Kapiteln beschrieben, ist die kommerzielle Nutzung von Janus-Partikeln auf Grund der hohen Synthesekosten noch nicht gegeben. Ziel dieser Arbeit war es, preisgünstige Janus-Partikel zu synthetisieren, die in großem Maßstab hergestellt werden können. Des Weiteren sollte die Synthese nicht nur auf ein spezielles Zwei-Phasen-System zugeschnitten sein, sondern sehr flexibel auf andere Systeme umgestellt werden können.

In dieser Arbeit sollte ein neuer Weg zu einer solchen Synthese von Janus-Partikeln auf Basis des anorganischen, natürlichen Schichtsilicats Kaolinit eingeschlagen werden. Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, besitzt Kaolinit bereits eine polare Struktur. Die Grenzflächenspannungen der beiden Basalflächen unterscheiden sich jedoch kaum und der Janus-Charakter ist daher versteckt.

Der Kaolinit wurde zunächst aufgereinigt und charakterisiert. Danach wurde der Fokus auf die Steigerung des intrinsischen Janus-Charakters des aufgearbeiteten Kaolinit durch selektive Modifikation der chemisch unterschiedlichen externen Basalflächen gelegt.

Zunächst sollte aber Machbarkeit der kovalenten Modifikation von gibbsitischem Aluminiumhydroxid (OS) bestätigt werden, indem die in der Literatur postulierte kovalente

Anbindung von Diolen an die Oktaederschicht von Kaolinit mittels NMR Spektroskopie uneindeutig nachgewiesen werden sollte. Hierzu wurde EG Kaolinit synthetisiert.^[54] Diese Interkalationsverbindung bietet gegenüber der auf OS beschränkten Modifikation den entscheidenden Vorteil einer um einen Faktor von ca. 100 höheren Graftingdichte, was den spektroskopischen Nachweis erst möglich machte.

Die andere Basalfläche, die TS von Kaolinit, besitzt eine kleine KAK. Deshalb können die Gegenionen durch größere kationische Komplex-Ionen ausgetauscht werden, was durch Zetapotentialmessungen verfolgt werden kann. Dadurch verändert sich ebenfalls die Grenzflächenspannung der TS. Ziel dieser Arbeit war es zunächst analytisch die Modifikation von OS und TS nachzuweisen und zu optimieren. Im Folgenden sollte die Selektivität der Modifikation der OS sowie der TS per SIMS geprüft werden.

Nach erfolgtem Beweis der prinzipiellen Machbarkeit der selektiven Modifikation von Kaolinit als Janus-Partikel sollte ein Konzept entwickelt werden, um die Modifizierung auf einen ausgewählten Polymer Blend abzustimmen. Die Feinanpassung der beiden Kaolinitoberflächen erfolgte mit auf Copolymeren basierenden Modifikatoren. Hierzu musste ein neues Monomer entwickelt werden, das Ankergruppen zur Anbindung an die OS von Kaolinit besitzt. Erneut galt es die selektive Modifikation zu optimieren und nachzuweisen, sowie die Einbettung in den abgestimmten Polymer Blend zu realisieren.

4. Synopsis

In der vorliegenden Arbeit sind drei Publikationen bzw. Manuskripte aufgeführt, deren Ziel es war, Janus-Partikel auf Basis des Schichtsilicats Kaolinit zu synthetisieren. Der inhaltliche Zusammenhang von der Modifikation beider Basalflächen von Kaolinit über den Nachweis des Janus-Charakters, bis hin zu einer Anwendung als Phasenvermittler ist aufgezeigt. Die kovalente Modifizierung der gibbsitischen OS von Kaolinit wurde an der Modells substanz EG Kaolinit mittels Festkörper NMR detailliert nachgewiesen. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die Modifikation beider Basalflächen von Kaolinit realisiert und deren Selektivität bestätigt. Danach wurden erste Anwendungen dieser Janus-Partikel zunächst in Emulsionen und dann in der Folge in Polymer Blends getestet, wofür die erzielte Abstimmung auf die Grenzflächeneigenschaften des Blends realisiert wurde.

4.1. Nachweise der kovalenten Bindung von EG an die OS von Kaolinit

Der Nachweis der kovalenten, irreversiblen Modifikation der OS von Kaolinit war essentiell, um eine Möglichkeit zur selektiven Modifikation dieser Basalfläche zu besitzen. Die Erforschung dieser Modifikation war zur späteren Synthese der Janus-Partikel unumgänglich.

Hierzu wurde aus verschiedenen Gründen das Modellsystem EG Kaolinit (Abbildung 5, blauer Kasten) gewählt. Zum einen terminiert EG Kaolinit nicht nur die OS, sondern nutzt auch die inneren oktaedrischen Flächen des Zwischenschichttraums, wodurch der Anspruch an die Empfindlichkeit der Analytik abgemildert wird. Zum anderen wurde mit ^{13}C angereichertem EG gearbeitet. Dadurch konnte nicht nur die Belegungsdichte mit EG pro Gramm, sondern auch die Nachweisempfindlichkeit drastisch erhöht werden. Zudem gibt es in der Literatur^[54] bereits Hinweise, dass sich zwischen EG und Kaolinit eine kovalente Bindung ausbildet.

Nach der Interkalation von ^{13}C angereichertem EG in Kaolinit wurde in der bereits erschienenen Veröffentlichung (Kapitel 5.1.1) diese mögliche, kovalente Bindung zwischen EG und Kaolinit durch Kombination von drei verschiedenen Festkörper NMR Methoden (MQMAS, ^1H Dynamik-Messungen und REAPDOR) aufgeklärt und die Bindungsverhältnisse und Dynamik in der Zwischenschicht näher untersucht.

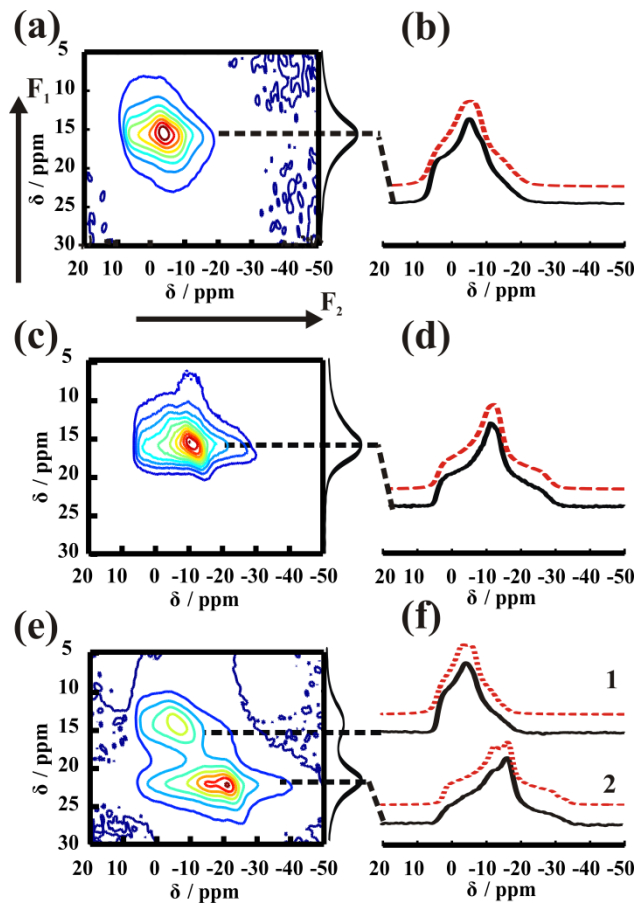


Abbildung 10. ^{27}Al MQMAS Messungen von a) Kaolinit, b) DMSO Kaolinit und c) EG Kaolinit. b), d) und f) Simulation der Querschnitte der F_1 Domäne am Signalmaximum von Kaolinit, DMSO Kaolinit und EG Kaolinit.

Zunächst wurde eine ^{27}Al MQMAS Messung durchgeführt, um die chemische Umgebung der ^{27}Al Kerne der Oktaederschicht im nicht-modifizierten/interkalierten Kaolinit näher zu beleuchten. Kaolinit besitzt zwar zwei nahezu identische kristallographische Positionen (Abbildung 10a), deren chemische Umgebung aber so ähnlich ist, dass nur ein Signal im ^{27}Al Spektrum zu erkennen ist. Durch eine rein physikalische Interkalation von DMSO in dem Zwischenschichtraum, kommt es durch die Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen dem Kaolinit und dem DMSO ausbilden, zu einer leichten Veränderung von QCC und η der ^{27}Al Kerne und damit zu einer kleinen Verbreiterung und Verschiebung des DMSO Signals im ^{27}Al MQMAS Spektrum (Abbildung 10b). Nach dem „Replacement“ von DMSO durch EG sind jedoch zwei Signale deutlich voneinander zu unterscheiden. Das Signal 1 in Abbildung 10f ist dem Signal des reinen Kaolinites sehr ähnlich und Signal 2 zeigt mit einer QCC von 4.4 MHz (reiner Kaolinit: 3.2 MHz) eine deutliche Veränderung der Signalform.

Dies deutet auf eine signifikante Veränderung der chemischen Umgebung von ca. 60% aller ^{27}Al Kerne hin. Diese Veränderung könnte durch eine chemische Bindung erklärt werden.

Um diese kovalente Modifikation der Oktaederschicht durch EG weiter zu untermauern, wurden Abstandsmessungen zwischen dem ^{13}C Kern der möglicherweise gebundenen EG Moleküle und den ^{27}Al Kernen in der Schicht angestrebt. Da jedoch für eine Abstandsmessung ein Spinsystem aufgestellt werden muss, wurde zunächst die Dynamik in dem EG Kaolinit-System untersucht. Deshalb wurden temperaturabhängige statische ^1H Messungen durchgeführt, aus denen mit der Gleichung (4.1) M_2 Werte berechnet wurden.

$$M_2 = \frac{\int \omega^2 S(\omega) d\omega}{\int S(\omega) d\omega} \quad (4.1)$$

Diese M_2 Werte sind im langsamen Bewegungslimit abhängig von den hetero- und homonuklearen Abständen ($\sum R_{ij}^{-6}$) der Kerne. Wiederum führen schnelle dynamische Prozesse zu einer Mittelung der Dipolkopplungen. Dies bewirkt eine Verschmälerung der Linienbreite und eine Reduktion der M_2 Werte. Aus der veränderten Linienform der statischen ^1H Spektren resultieren die temperaturabhängigen M_2 Werte in Abbildung 11. Die M_2 Werte für das langsame Bewegungsmittel und für schnelle dynamische Prozesse wurden anhand eines mit Kraftfeld Methoden aufgestellten Strukturmodells theoretisch berechnet. Die berechneten Werte von 7 G^2 und 30 G^2 sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten von 6 G^2 und 26 G^2 .

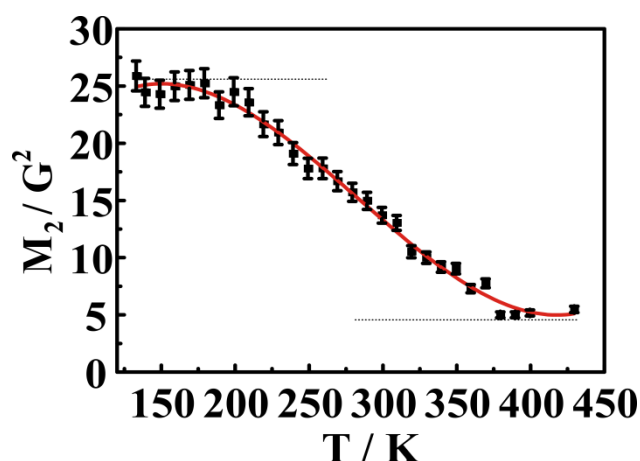


Abbildung 11. M_2 Werte (^1H) als Funktion der Temperatur, die aus temperaturabhängigen, statischen ^1H Messungen berechnet wurden. Eine rote Trendlinie wurde hinzugefügt.

Daher kann für die Dynamik des EG Kaolinitis festgehalten werden, dass das EG Molekül mit dem nicht gebundenen Ende über 360 K sehr schnell im Zwischenschichtraum rotiert. Durch diese Rotation des Moleküls im Zwischenschichtraum können gewissen Dipolwechselwirkungen im System, z.B. die ^{13}C - ^{13}C homonukleare dipolare Wechselwirkung, ausgemittelt werden bzw. reduziert werden. Deshalb kann das Spin-System extrem vereinfacht werden. Es müssen nur noch die beiden ^{27}Al Kerne, deren μ -Hydroxidgruppe gegen ein EG Molekül ausgetauscht wurde, und der ^{13}C Kern des EG, der an die Oktaederschicht gebunden ist, berücksichtigt werden. Daher wurde die ^{27}Al - ^{13}C REAPDOR Abstandsmessung zwischen diesen Kernen bei 370 K durchgeführt. Die Messpunkte konnten mit dem beschriebenen Spinsystem und dem Programm Simpson angepasst werden (Abbildung 12).

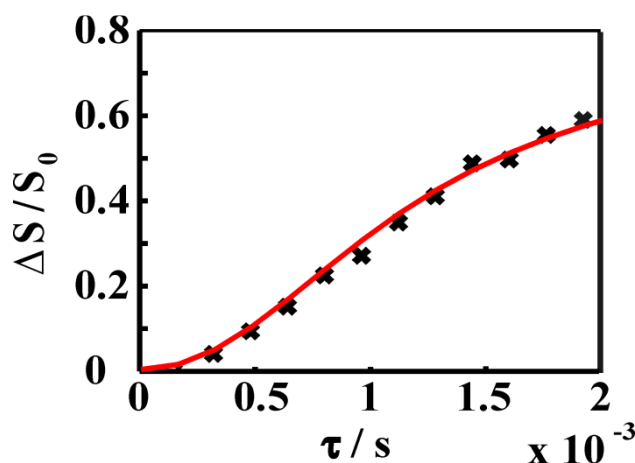


Abbildung 12. ^{13}C - ^{27}Al REAPDOR Messung und Simulation mit dem Programm Simpson^[81] (rote Linie) bei einer Temperatur von 370 K.

Der Abstand zwischen den ^{27}Al Atomen in der Oktaederschicht und dem ^{13}C des gebundenen EGs betrug 3,1 Å. Damit lag dieser eindeutig in dem Bereich einer kovalenten Bindung und ist daher ein zweifelsfreier Nachweis für eine kovalente Bindung zwischen EG und Kaolinit. Dadurch konnte zunächst die selektive, kovalente Modifikation der OS durch EG sichergestellt werden.

4.2. Nachweis des Janus-Charakters von Kaolinit

Im Anschluss daran wurden die gewonnenen Erkenntnisse über die selektive, kovalente Modifikation der OS genutzt, um den Nachweis der selektiven Modifizierung beider Basalflächen zu erbringen. Hierzu wurde eine Strategie zur Synthese von Kaolinit basierten Janus-Partikeln ausgearbeitet, wie sie in Abbildung 13 zu sehen ist.

Zunächst wurde die oktaedrischen Basalfläche durch Catechol, das reaktiver als EG ist, modifiziert. Dieses Catechol war P-markiert, um eine Verfolgung der Reaktion von Kaolinit mit Catechol mittels ^{31}P NMR gewährleisten zu können. Die Phosphatspezies des Catechols konnte deutlich bei -4.2 ppm detektiert werden. Neben dem Catechol wurde eine zweite Phosphorspezies detektiert, die durch eine nicht zu entfernende Verunreinigung des Kaolinit (Gorceixite, $\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$) verursacht wurde. Diese Verunreinigung terminierte jedoch nicht die Basalflächen des Kaolinit, sondern konnte mit EDX mapping in separierten, μm -großen Domänen detektiert werden.

Nach der erfolgreichen Modifikation der OS, wurde die KAK von Kaolinit von 2.6 mval/ 100 g an der TS genutzt, um Natrium-Ionen gegen $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ auszutauschen. Dieser Austausch konnte mittels UV-Vis Spektroskopie in einer Absorptionsisotherme, sowie optisch durch eine Farbveränderung des Materials von weiß nach orange beobachtet werden.

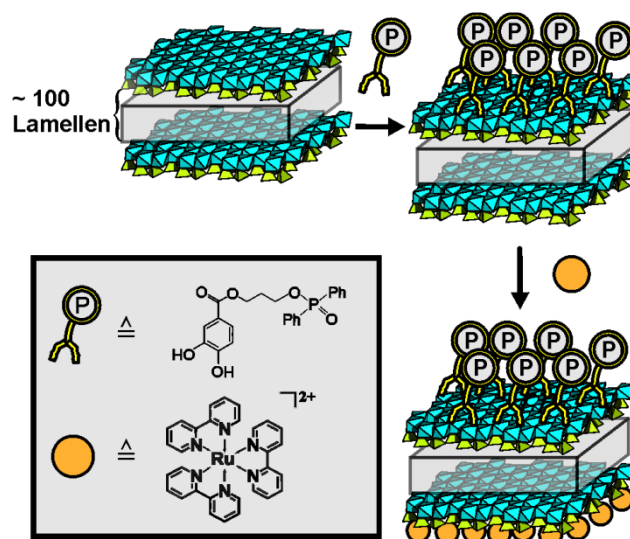


Abbildung 13. Schematische Darstellung des Synthese-Plans zur Erzeugung von Kaolinit basierten Janus-Partikeln: Zuerst wurde die OS mit Catechol, dann die TS mit $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ modifiziert.

Nach Modifikation der beiden Basalflächen wurde deren selektive Modifikation mittels SIMS nachgewiesen. Bei dieser Messmethodik werden Massenfragmente mit guter Orts- und hoher Tiefenauflösung detektiert. Folglich wurden nur die Massenfragmente des Modifikators gemessen, der mit der entsprechenden Basalfläche zum Ionenstrahl der SIMS hingerrichtet ist. Hierzu wurde eine verdünnte Suspension von beidseitig modifizierten Kaolinitplättchen auf einem Gold bedampften Wafer und einem Silizium Wafer aufgetropft und langsam eingetrocknet. Die beiden unterschiedlichen Wafer wurden mittels SIMS vermessen. Die spezifischen Massen des Wafermaterials (a) und des Zentralatoms Ru^+ von $\text{Ru}(\text{pby})_3^{2+}$ (b), sowie zwei Massenfragmente, die dem Catechol zuzuordnen waren (c,d), sind in Abbildung 14 gezeigt.

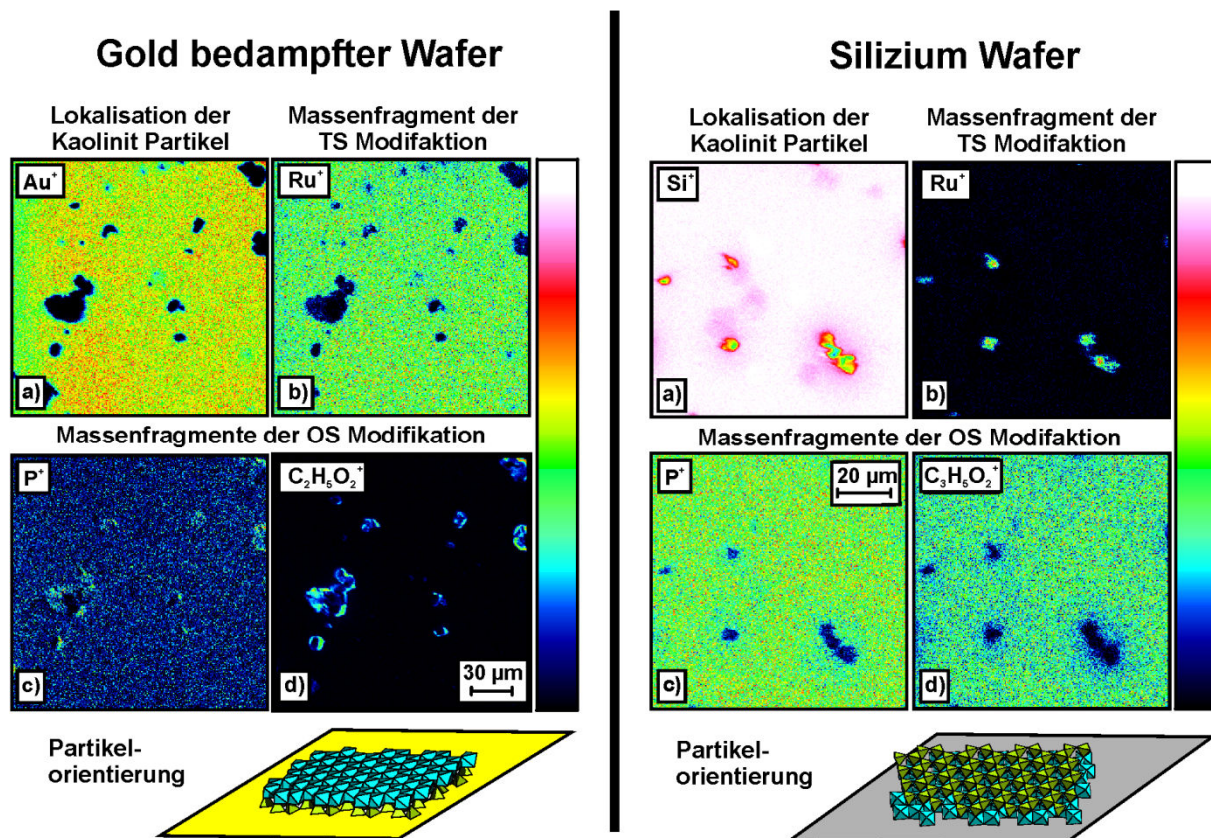


Abbildung 14. Massenfragmente, die mit SIMS aufgenommen wurden auf einem Gold gedampften Silizium Wafer (links) und einem Silizium Wafer (rechts).

Massenfragmente: a) Au^+/Si^+ ($m/z = 197/29$) (Wafer Material), b) Ru^+ ($m/z = 102$) (TS Modifikation), c) P^+ ($m/z = 31$) (OS Modifikation), und d) $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 73$) (OS Modifikation).

Für den mit Gold bedampften Wafer konnten nur die zwei Massefragmente des Catechols auf den Kaolinitplättchen gefunden werden, während auf dem Silizium Wafer nur die Ru^+ Masse auf den Kaolinitplättchen detektiert werden konnte. Dies bedeutet, dass auf dem mit Gold bedampften Wafer alle Partikel mit der OS nach oben orientiert sind, während auf dem Silizium Wafer alle Kaolinit-Partikel mit der TS nach oben orientiert sind. Damit scheint also nicht nur eine selektive Modifikation möglich, sondern es kann durch entsprechende langreichweitige, elektrostatische Wechselwirkungen auch eine selektive Ausordnung erzielt werden.



Abbildung 15. Öl-in-Wasser-Emulsionen, die mit reinem Kaolinit (links) und Hexylammonium-modifiziertem Kaolinit (rechts) stabilisiert wurden, nach 30 Tagen.

Diese Strategie wurde in einem ersten anwendungsbezogenen Versuch zur Stabilisierung einer Öl/Wasser-Emulsion herangezogen. Dazu wurden die Kationen der TS gegen Alkylammonium-Ionen ausgetauscht. Durch die Organophilierung wurde die Polarität der TS von Kaolinit im Vergleich zu der OS signifikant verändert, so dass ein Kaolinit basierter Janus-Partikel mit einer hydrophoben und einer (unmodifizierten) hydrophilen Basalfläche vorlag. Somit ist dieser Janus-Partikel gut geeignet, um eine Phasenvermittlung in dem System Paraffinöl-Wasser zu erzielen. Im Vergleich zu der Emulsion, die mit unmodifiziertem Kaolinit stabilisiert wurde (Abbildung 15, links), zeigt sich die Stabilisierung der Emulsion mit dem modifizierten Kaolinit als deutlich effizienter (Abbildung 15, rechts). Bei Einsatz des unmodifizierten Kaolinit fand sowohl eine Koaleszenz der einzelnen Emulsionströpfchen, als auch eine Sedimentation der Partikel statt. Die Emulsion, die hingegen durch den modifizierten Kaolinit stabilisiert wurde, ist auch nach Monaten stabil; Sedimentation tritt kaum auf. Tröpfchengrößen im Bereich von ca. 100 μm

wurden ausgebildet und die Emulsionströpfchen rahmen auf Grund des Dichteunterschieds von Öl und Wasser lediglich auf.

Somit konnte nicht nur die Synthese von Kaolinit als Janus-Partikel nachgewiesen, sondern auch eine erste potentielle Anwendung als Phasenvermittler in Emulsionen belegt werden.

4.3. Phasenvermittlung durch modifizierten Kaolinit in dem Polymer Blend PS/PMMA

Neben der Anwendung von modifizierten Kaolinit-Partikeln in Emulsionen sollte auch deren Potential in Polymer Blends getestet werden. Zunächst wurde versucht, die Grenzflächenspannungen der beiden Basalflächen von Kaolinit in der Grenzfläche des Blends PS/PMMA möglichst gering zu halten. Daher wurden die Basalflächen mit den beiden Polymeren des Blends modifiziert. Die Anbindung an die Kaolinitoberflächen wurde analog zu dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Procedere, einer Catecholanbindung auf der OS und eines Kationenaustauschs auf der TS, gewählt. Dazu wurden das statistische Copolymer PCM (Abbildung 16, oben) und das Block-Copolymer PDPS (Abbildung 16, unten) benutzt.

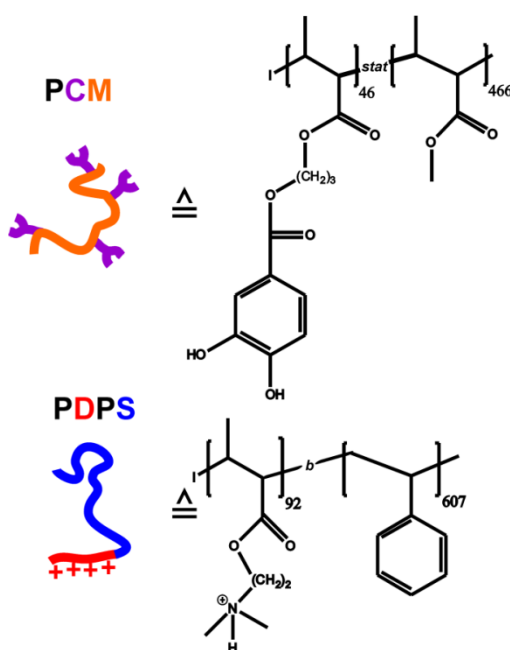


Abbildung 16. Struktur von Poly((2-(2,3-Dihydroxybenzoyloxy) Propyl Methacrylat)-*stat*-(Methyl Methacrylat)) (PCM) (oben) und Poly(2-Dimethylamino Ethyl Methacrylat)-*block*-Polystyrol (PDPS)-Kationen (unten).

Zur Synthese des PCMs wurde das mit einer Catecholankergruppe funktionalisierte MMA Monomer mit reinem MMA Monomer copolymerisiert. Das PDPS wurde als Block-Copolymer bereitgestellt. Beide Copolymere wurden im Folgenden wie in Abbildung 17 beschrieben benutzt, um die TS und OS von Kaolinit zu modifizieren, wobei PSDP die TS von Kaolinit mit langen PS Bürsten modifizierte, während PCM auf der OS kleine PMMA Schleifen bildete.

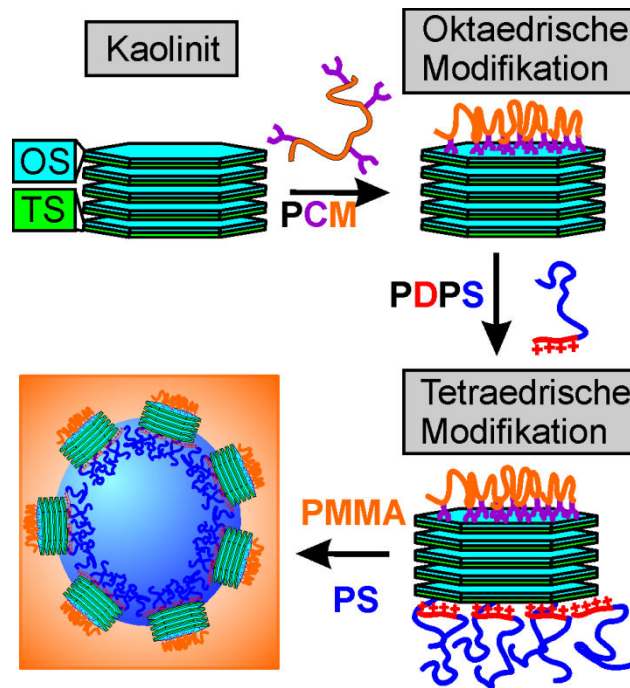


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Modifikation von Kaolinit mit PCM (OS) und mit PDPS (TS), sowie die Einbettung dieser Janus-Partikel in den PS/PMMA Blend.

Im ^{13}C Festkörper NMR Spektrum in Abbildung 18a) und b) konnten deutlich die Modifikationen mit den einzelnen Copolymeren PDPS und PCM nachgewiesen werden. Auch der Nachweis, dass sich beide Polymere auf der Kaolinitoberfläche befanden, konnte in Abbildung 18c) geführt werden. So konnte das Signal bei 127.1 ppm eindeutig dem PDPS Modifikator zugeordnet werden, während das Signal bei 51.4 ppm nur von dem PCM verursacht wurde. Diese Möglichkeit, beide Polymere, die nicht mischbar sind, auf eine Oberfläche irreversibel zu binden, lässt bereits den Rückschluss zu, dass diese sich auf unterschiedlichen Basalflächen des Kaolinit befinden.

In den Stabilitätstests der modifizierten Kaolinite in Suspensionen von Wasser und THF zeigten sich signifikante Unterschiede im Vergleich zu reinem Kaolinit, was ebenfalls auf eine geglückte, selektive Modifizierung hindeutete. Mittels TGA wurde detektiert, dass sich der Gewichtsanteil der PDPS/PCM Modifikation auf ca. 5 wt% der gesamten Probe beläuft.

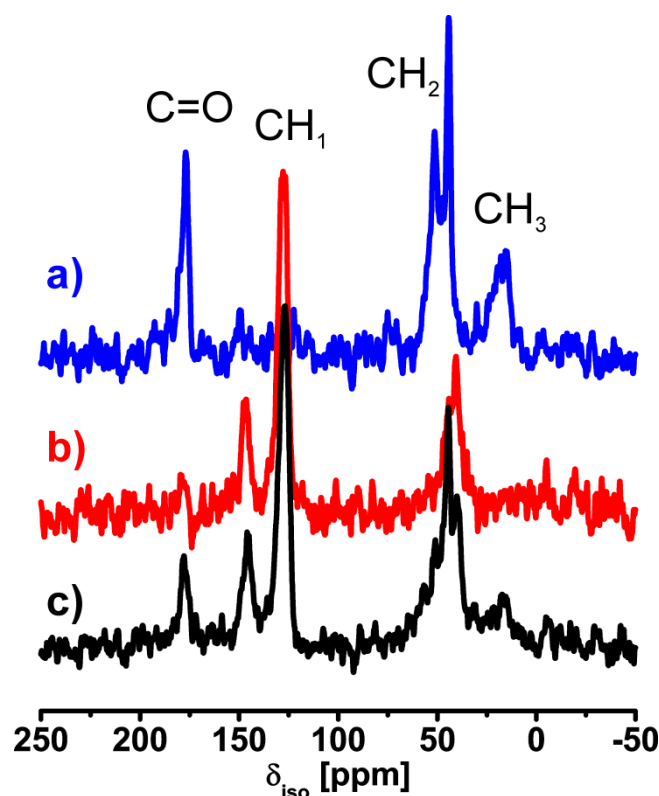


Abbildung 18. ^{13}C Festkörper MAS NMR Spektren von a) PCM modifiziertem Kaolinit b) PDPS modifiziertem Kaolinit und c) PDPS/PCM modifiziertem Kaolinit.

Im Folgenden wurden diese PDPS/PCM-Kaolinitplättchen mittels Lösungsmittel-Blending in einen PS/PMMA Blend eingebracht. Dadurch konnten die bestehenden Probleme während des Schmelzblendings dieses Systems, z.B. die Ausrichtung der Partikel entlang der Extrusionsrichtung oder die Optimierung der richtigen Verarbeitungstemperaturen, umgangen werden. Bei dieser Art des Lösungsmittel-Blendings wurde aus der Polymer-Kaolinit-Suspension (THF) ein dünner Polymerfilm gerakelt, um durch schnelles Abdampfen des Lösungsmittels Sedimentationsphänomene ausschließen zu können, die bei Lösungsmittel-Blending von dickeren Filmen auftraten. Allerdings verhindert diese Art der Präparation auch eine Einstellung des Gleichgewichts des Systems, wodurch die Segregation der Domänen in einem metastabilen Stadium festgehalten wird.

REM Untersuchungen der erzeugten Filme zeigten zwischen 15 und 40 μm große Domänen, die von Schichtsilicat umgeben waren (Abbildung 19c). Bei genaueren Untersuchungen der Grenzfläche zeigte sich, dass sich an der Grenzfläche die Kaolinit-Partikel angeordnet hatten (Abbildung 19d). Außerdem konnte eine Phase-in-Phase-Segregation der Polymere innerhalb und außerhalb des mit Kaolinit abgegrenzten Bereichs als Folge der Präparationsmethode

beobachtet werden. Nichtsdestotrotz wurde die Grenzflächenaktivität des Kaolinitis eindeutig nachgewiesen.

Bei der Präparation des Blend-Films mit reinem, unmodifiziertem Kaolinit konnten kaum Kaolinit-Partikel in der Grenzfläche beobachtet werden (Abbildung 19b). Die Domänengrenzen waren nahezu rund und etwas kleiner. Es kam zu einer vermehrten Anhäufung der Partikel in den Polymer-Phasen. Auch hier konnte ein Phase-in-Phase-Verhalten beobachtet werden. Der auf diese Weise präparierte reine PS/PMMA Blend (Abbildung 19a) zeigt auch Phase-Phase-Verhalten und perfekt runde, wenn auch etwas kleinere Domänen.

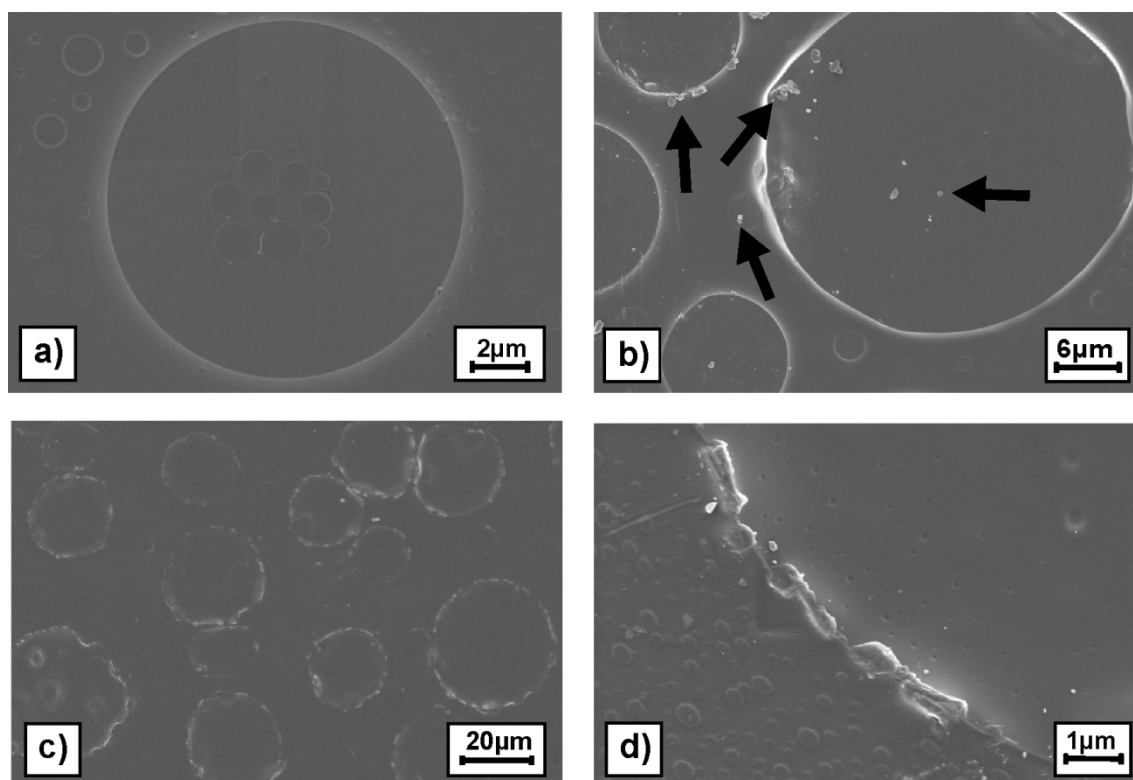


Abbildung 19: REM Bilder der 3:7 PS/PMMA Blend-Filme a) ohne Additiv, b) mit reinem Kaolinit, c) mit PDPS/PCM-Kaolinit und d) eine Vergrößerung der Grenzfläche.

Die Gewichtsprozentage an Kaolinit beliefen sich in b), c) und d) jeweils auf 5 wt%.

Durch diese REM Messungen konnte die erhöhte Grenzflächenaktivität von selektiv modifiziertem PDPS/PCM-Kaolinit in dem PS/PMMA Blend mit dem Polymerverhältnis 3:7 nachgewiesen werden.

5. Ergebnisse

5.1. Nachweis einer kovalenten Anbindung von EG an die OS der Kaolinitlamellen

Covalent Grafting to μ -Hydroxy Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study?

Chemistry of Materials, **2011**, 23, 3152-3158.

Dunja Hirsemann,[†] Thomas F. Köster,[‡] Julia Wack,[†] Leo van Wüllen,[‡] Josef Breu,^{†} Jürgen Senker^{*†}*

[†] Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

[‡] Institut für Physikalische Chemie, WWU Münster, D-48149 Münster, Germany

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept zu den Festkörper NMR Untersuchungen wurde von Prof. *Jürgen Senker* und mir erarbeitet. Sämtliche synthetische Arbeiten wurden von mir ausgeführt. Dr. *Thomas Köster* und Prof. *Leo van Wüllen* unterwiesen mich im Umgang mit dem ^{27}Al - ^{13}C Splitter und unterstützen mich bei Testmessungen. Sämtliche NMR spektroskopische Untersuchungen, sowie deren Auswertung wurden von mir durchgeführt. Das Spin-System wurde von Prof. *Jürgen Senker* und mir erarbeitet. Von *Julia Wack* wurde ich im Umgang mit Computerprogramm MSModeling unterwiesen. Das Strukturmodell wurde von mir angefertigt.

Die Publikation wurde von Prof. *Josef Breu*, Prof. *Jürgen Senker* und mir verfasst.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf 80 %.

5.1.1. Covalent Grafting to μ -Hydroxy Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study

Covalent Grafting to μ -Hydroxy-Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study

Dunja Hirsemann,[†] Thomas K.-J Köster,[‡] Julia Wack,[†] Leo van Wüllen,[‡] Josef Breu,^{*,†} and Jürgen Senker^{*,†}

[†]Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

[‡]Institut für Physikalische Chemie, WWU Münster, D-48149 Münster, Germany

Abstract:

All μ -hydroxyl groups are frequently encountered capping groups found on the external surfaces of various minerals that are often used as fillers in composite materials. Covalent grafting to this functional group would therefore offer a versatile and attractive route to surface modification. The octahedral layer of kaolinite is composed of μ -bridged aluminol groups. In particular, intercalation compounds of kaolinite, where all basal planes are exposed and may be modified, are ideally suited to study the feasibility of such covalent graftings. The huge (internal) specific surface area greatly improves the sensitivity of the analytics and renders kaolinite an ideal model compound. Herein we analyze the mode of bonding of ethylene glycol (EG), intercalated into kaolinite (EG kaolinite), by solid-state NMR techniques. ^{27}Al MQMAS allows for distinction between intercalated and grafted EG molecules because the chemical surroundings of octahedrally coordinated aluminum nuclei in the layer are significantly changed by the formation of a covalent bond. Moreover, the temperature-dependent dynamics of the EG molecules in the interlamellar space are examined by wide-line solid-state ^1H NMR measurements. The EG molecules perform a circular motion around the covalently bonded hydroxyl group in the interlamellar space. Analysis of the ^{13}C - ^{27}Al REAPDOR measurement in conjunction with the EG dynamics allows for determination of the $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distance between octahedral aluminum and the bonded carbon atom of EG. This distance is 3.1 Å. A thorough description of the bonding mode of the EG molecules is provided and proves beyond any doubt the covalent grafting. This suggests that the reactivity of μ -hydroxyl groups, in general, is sufficient to realize a covalent surface modification of a wide range of minerals.

Keywords: ethylene glycol intercalated kaolinite, solid-state NMR, covalent grafting, nanocomposites, surface modification, MQMAS, REAPDOR

1. Introduction:

For the last decades, polymer-matrix-based nanocomposites have become a very popular scientific field of research in the area of nanotechnology.¹ Clay-based nanocomposites are of special interest owing to the large aspect ratios of clay platelets.^{2,3} The resulting nanocomposites feature improved material properties compared to the pristine polymer. These enhanced properties are multifaceted and range from flame retardance^{4,5} and gas barrier^{6,7} to an increase of the mechanical stability, e.g., an increase of Young's modulus.⁸

A major problem in the field of inorganic particle-based polymer nanocomposites is the weak interaction between the inorganic filler and the polymer matrix, which is a consequence of the incompatibility of both materials at the interface.^{9,10} Hence, an appropriate modification of the filler must be achieved in order to optimize the interaction at the interface. For fillers carrying a surface charge, a convenient and well-established way to improve the mismatch in the surface tension is ion exchange with polyelectrolytes. Such a surface modification through Coulomb interactions is the method of choice, for instance, for 2:1 layered silicates like hectorite, where both basal planes of the platelets carry a permanent negative charge.¹¹ However, covalent grafting to neutral functional surface groups is more challenging. μ -Hydroxyl groups are frequently encountered capping groups on external surfaces of various minerals that are often used as fillers in composite materials. Covalent grafting to this functional group would therefore offer a versatile and attractive approach to surface modification. The surface modification of such materials could, for example, be realized by covalent grafting by etherification using diols.¹² This reaction with diols has been proposed for surfaces of a range of compounds, like zirconium phosphate,¹³ lepidocrocite,¹⁴ gibbsite,¹⁵ boehmite,¹⁶ and kaolinite.¹² However, all of these studies have struggled with the sensitivity and surface specificity of the analytics. Until now, all evidence for covalent grafting has been solely based on IR and thermogravimetric analysis (TGA) data, which only provide indirect evidence. Therefore, we seek a direct measurement delivering unequivocal proof of such a covalent bond.

A well-suited method to prove the existence of covalent grafting on the atomic scale is solid-state NMR. Unfortunately, covalent bonding of any potential modifier will be restricted

to monolayer coverage of the accessible surfaces. Consequently, a very large specific surface area is a prerequisite to push the sensitivity for these surface species above the detection limit. However, even for nanoscopic particles, the surface/volume ratio is still comparatively low. Thus, all bulk methods, like NMR, will struggle to detect surface species. In that respect, intercalation compounds, wherein all basal planes are exposed to potentially reactive intercalated guest molecules,¹¹ are ideally suited for studying the feasibility of surfacemodification by covalent grafting. The huge (internal) specific surface area (over 1000 m² g⁻¹) vastly improves the sensitivity.

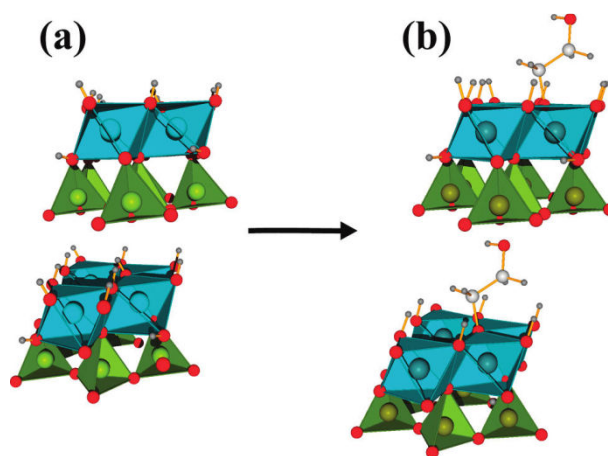


Figure 1. Structures of (a) kaolinite consisting of blue edge-sharing $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ octahedra and green corner-sharing SiO_4 tetrahedra and (b) EG-intercalated kaolinite.

The 1:1 dioctahedral layered mineral kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ is one of the most ubiquitous clays on earth. One side of each kaolinite lamella consists of an $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ octahedral sheet that is capped by μ -hydroxyl groups, while the other side is composed of oxygen atoms of the SiO_4 tetrahedral sheets.¹⁷⁻¹⁹ The kaolinite lamellae are stacked in a polar mode by strong hydrogen bonds (Figure 1a), forming platy crystals approximately 100 nm thick. Consequently, the outer basal surface of the clay platelet is extremely small compared to the inner surface. Fortunately, kaolinite offers a rich intercalation chemistry, and many polar neutral guest molecules as well as larger organic moieties may be incorporated into the interlamellar space.²⁰⁻²⁶

In the case of ethylene glycol intercalated kaolinite (EG kaolinite; Figure 1b), it has long been proposed that, beyond a purely physical incorporation of EG into the interlamellar space, reaction of the EG molecules and the μ -hydroxyl groups of the octahedral layer might take place.¹² In 1993, Tunney and Detellier¹² proposed for the first time a covalent bond of the intercalated EG molecules and kaolinite (Figure 1b). Pieces of evidence presented in that

work for covalent Al-O-C bonds were an increased thermal stability/delayed deintercalation, an extended stability of the intercalated species against different solvents as well as changes in the IR spectrum.²⁷ The IR spectrum features a specific C-O-Al band and exhibits variation of the internal OH bands of kaolinite. Unfortunately, the specific C-O-Al band is superimposed on a band of pristine kaolinite itself,²⁸ weakening this piece of evidence. Moreover, it is known that the internal OH bands of kaolinite are shifted not only by grafted molecules but also by physical intercalation of molecules that simply form hydrogen bonds with kaolinite.²⁹⁻³¹ Although all experimental data are consistent with a covalent bond, unequivocal proof is still lacking. Moreover, quantifying the fraction of OH groups that effectively reacted to Al-O-C bonds and identifying a technique that structurally characterizes the products of the grafting reaction are desirable.

2. Experimental Details

2.1. Materials.

Well-crystallized kaolinite was obtained from Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Kaolin- and Kristallquarzsand-Werke KG (Hirschau, Germany). Kaolinite was further purified by the removal of calcium and magnesium carbonates with ethylenediaminetetraacetic acid,³² followed by deferration via the dithionite-citrate-bicarbonate method,³³ and by ozonization. The particle size of the material was fractionated to <5 μm by the Atterberg procedure.³⁴ This material was used in all of our experiments. The purity of kaolinite was confirmed by applying powder X-ray diffraction (PXRD), solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, IR spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and mass spectrometry coupled to thermogravimetry (TG-MS) (not shown).

EG with a purity of 99.5% and ^{13}C -enriched EG (99 atom % ^{13}C) were purchased from Sigma Aldrich (Steinheim, Germany) and used without any further purification. Analytical-grade dimethyl sulfoxide (DMSO) was purchased by Fischer Scientific (Schwerte, Germany).

2.2. Synthesis and Analysis.

The synthesis of EG kaolinite was accomplished by the guest-displacement method following literature procedures. The intermediate material, DMSO-intercalated kaolinite (DMSO kaolinite), was prepared by suspending 5 g of kaolinite in 50 mL of DMSO at a temperature of 80 °C for 7 days.^{35,36} The sample was centrifuged and washed five times with 50 mL of dioxane to remove excess DMSO. DMSO kaolinite was then dried at 60 °C for 2 h and

subsequently analyzed by IR, PXRD, TG-MS, and solid-state NMR (not shown). On the basis of the peak areas of the 001 reflections, the product is comprised of 98% DMSO kaolinite ($d_{001} = 11.2 \text{ \AA}$) with 2% unexpanded pristine kaolinite ($d_{001} = 7.2 \text{ \AA}$) remaining.³⁷

A total of 250 mg of DMSO kaolinite was suspended in 5 mL of EG, and another 250 mg of DMSO kaolinite was mixed with 0.90 mL of ^{13}C -enriched EG in Schlenk tubes under an argon atmosphere. Both suspensions were then heated at 250 °C for 16 h.^{12,30,27} The obtained EG kaolinite samples were centrifuged and washed five times with 50 mL of water and five times with 50 mL of dioxane. Finally, EG kaolinite was dried at 120 °C and analyzed by IR, PXRD, TG-MS, and solid-state ^1H and ^{13}C NMR (not shown). On the basis of the peak areas of the 001 reflections, the product is comprised of 97% EG kaolinite ($d_{001} = 9.4 \text{ \AA}$) with a small impurity of unexpanded kaolinite ($d_{001} = 7.2 \text{ \AA}$) remaining. All data are in perfect agreement with the 9.4 Å intercalate of Tunney and Detellier.³⁸

2.3. NMR Characterization, Simulations, and Theoretical Background.

The solid-state ^1H , ^{13}C , and ^{27}Al NMR spectra were obtained under magic-angle-spinning (MAS) conditions with a Bruker Avance II 300 spectrometer operating at 7.05 T with resonance frequencies ν_0 of 300.130, 75.468, and 78.204 MHz, respectively. All MAS measurements were carried out using a standard double-resonance 4 mm MAS probe (Bruker). The dried kaolinite samples were held in zirconia rotors and spun at 12.5 kHz. The peak positions of ^1H and ^{13}C NMR are referenced with respect to tetramethylsilane, while ^{27}Al NMR was referenced to AlCl_3 in an acidic aqueous solution ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). The selective ^{27}Al measurement ($\nu_{\text{nut}} = 13 \text{ kHz}$) was accomplished using three back-to-back pulses³⁹ with an adjusted pulse length of 3.0 μs , a continuous 50 kHz broad-band proton decoupling, and a recycle delay of 3 s to allow accurate integration of the signals.

The signals are broadened in the one-dimensional spectra because of quadrupolar interaction of the ^{27}Al nuclei ($I = 5/2$), preventing identification of signals with similar isotropic shifts δ_{iso} . Two-dimensional multiquantum MAS (MQMAS) measurements offer the opportunity to overcome this problem. The quadrupolar broadening is eliminated in the F_1 dimension of a MQMAS spectrum (Figure 3a). However, quadrupolar interactions remain in the F_2 dimension, allowing for the retrieval of information about the chemical surroundings of the nuclei. Moreover, separation of the signals in the F_1 dimension may be gained by the quadrupole-induced shift of δ_{iso} .⁴⁰⁻⁴² The ^{27}Al MQMAS spectra were measured using a three-pulse sequence with nutation frequencies of 100 kHz for excitation (2.8 μs) and conversion

(1.0 μ s) and 13 kHz for the selective 90° pulse, respectively.⁴³ The coherence pathway ($0 \rightarrow \pm 3 \rightarrow 0 \rightarrow -1$) was selected via the cog-wheel phase cycle⁴⁴ COG60{11,1,0;30}, and the recycle delay was set to 1 s.

The wide-line ^1H and ^{13}C measurements were accomplished in a commercial double-resonance probe (Bruker) equipped with a 5 mm solenoid coil. The experiments were performed between 190 and 430 K. The solid-echo sequence was used in the case of the ^1H measurements with a 90° pulse length of approximately 2.05 μ s. ^{13}C measurements utilized the Hahn-echo sequence with a 90° pulse length of 3.0 μ s. The second moment M_2 values of the wide-line ^1H measurements were determined and formulated as follows (for details, see the Supporting Information):⁴⁵⁻⁴⁷

$$M_2 = \frac{\int \omega^2 S(\omega) d\omega}{\int S(\omega) d\omega} \quad (1)$$

The rotational echo adiabatic passage double-resonance (REAPDOR) sequence⁴⁸ has two rotor-synchronized XY-8 phase-cycled⁴⁹ 180° pulse trains on the ^{13}C channel separated by an adiabatic passage pulse on the ^{27}Al channel (Figure 2). This pulse was applied for one-third of the rotor period. To accomplish these measurements, a ^{13}C - ^{27}Al overcoupled resonator was used as described in ref 50. The nutation frequency of the ^{27}Al pulse accounts for 50 kHz, while the length of the 180° pulses on the ^{13}C channel were adjusted by 6.6 μ s ($T = 370$ K), respectively. The recycle delay was 3 s. The nutation frequency for the ^1H decoupling was 98 kHz during the REAPDOR sequence and 70 kHz during the acquisition.

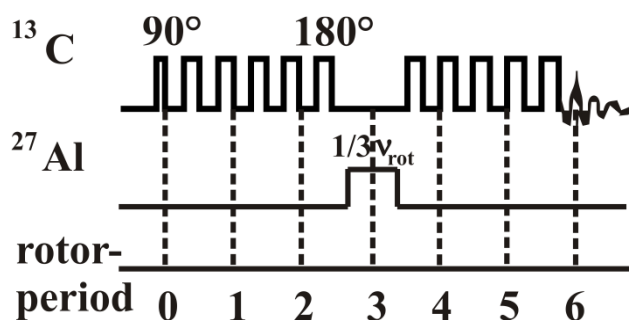


Figure 2. REAPDOR pulse sequence at six rotor periods.

Two sets of experiments were performed: one with (S) the adiabatic passage pulse on the ^{27}Al channel and one without (S_0) (Supporting Information, Figure S3). The number of rotor periods was stepwise increased and the difference curve ΔS normalized by S_0 (eq 2).

$$\frac{S_0(\tau) - S(\tau)}{S_0(\tau)} = \frac{\Delta S(\tau)}{S_0(\tau)} \quad (2)$$

The simulations of the REAPDOR measurements were carried out using the program Simpson.⁵¹ The REAPDOR calculations were performed using a ^{27}Al - ^{13}C - ^{27}Al three-spin system, where the bond lengths were varied. The angles of the ^{27}Al - ^{13}C dipole tensors were set as $\alpha_{1,2} = 0^\circ$, $\beta_1 = 30^\circ$, $\beta_2 = -30^\circ$, $\gamma_1 = 90^\circ$, and $\gamma_2 = -90^\circ$. Moreover, a powder-average scheme containing 256 repulsion angles was applied. The number of gamma angles was set to 20.

3. Results and discussion

3.1. ^{27}Al MQMAS Measurements.

The ^{27}Al MQMAS measurements provide information about the local environment of the ^{27}Al nuclei within the octahedral layer, which is expected to change significantly upon covalent grafting of EG onto kaolinite.⁴⁰⁻⁴² The ^{27}Al MQMAS spectra were recorded for pristine kaolinite (Figure 3a), DMSO kaolinite (Figure 3c), and EG kaolinite (Figure 3e). Table 1 shows the values for the isotropic shift (δ_{iso}), the asymmetry parameter (η), and the quadrupolar coupling constant (QCC) as obtained by fitting the cross section in Figure 3b,d,f along the F_2 dimension by applying the program Simpson.⁵¹

Table 1. Relevant Refined Values (Figure 3b,d,f) for the Isotropic Shift δ_{iso} , the Asymmetry Parameter η , and the QCC of the ^{27}Al MQMAS Measurements

	δ_{iso} / ppm	η	QCC / MHz
kaolinite	8.5 (5)	0.70 (3)	3.2 (3)
DMSO kaolinite	5.8 (5)	0.85 (4)	3.5 (2)
EG kaolinite (signal 1)	6.7 (5)	0.64 (2)	3.3 (2)
EG kaolinite (signal 2)	3.7 (5)	0.76 (4)	4.4 (3)

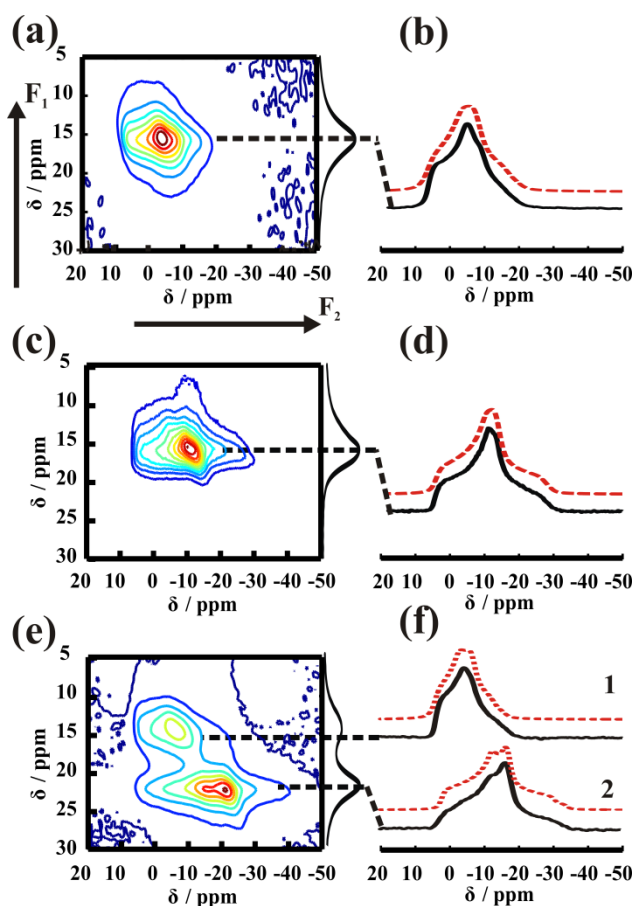


Figure 3. ^{27}Al MQMAS measurements of (a) pristine kaolinite, (c) DMSO kaolinite, and (e) EG kaolinite. (b, d, and f) Fit (dotted line) of the F_1 cross section (solid line) of kaolinite, DMSO kaolinite, and EG kaolinite spectra, respectively.

The spectrum of pristine kaolinite reveals one signal at 8.5 ppm (Figure 3a). Consequently, every ^{27}Al nucleus in the sample has a similar chemical environment of a slightly distorted octahedron, which causes a QCC of 3.23 MHz and η of 0.7. These δ_{iso} and QCC values are in good agreement with the literature data ($\delta_{\text{iso}} = 7 \pm 1$ ppm and $\text{QCC} = 3.6 \pm 0.2$ MHz) for pristine kaolinite.⁵² This result conflicts at first glance with the kaolinite structure, which features two different crystallographic aluminum positions.^{17,19} Nevertheless, these positions are apparently so similar in terms of their chemical environment that the two positions cannot be resolved by NMR. Similarly, the ^{27}Al MQMAS spectrum of DMSO kaolinite exhibits also only one signal (Figure 3c). Intercalation of DMSO into the interlamellar space causes a small change in the shape of the signal along the F_2 dimension. This is attributed to a slight increase of the QCC (Figure 3d and Table 1), which might indicate hydrogen bonding between the DMSO guest molecules and the kaolinite host.

Contrary to the data of both pristine kaolinite and DMSO kaolinite, the ^{27}Al MQMAS spectrum of EG kaolinite clearly shows two different signals (Figure 3e). These two signals represent two ^{27}Al species with notably different chemical surroundings. Signal 1 (Figure 3e,f) is similar to that of pristine kaolinite, while the other signal is shifted, indicating a significant change in the ^{27}Al chemical surroundings (Table 1) by an additional distortion of the octahedral surroundings. The aluminum species 1 is not affected by incorporation of the EG molecules in the interlamellar space, while the second species (signal 2, Figure 3f) is. Signal 2 is broader than signal 1 because of the larger QCC of 4.4 MHz, the main reason for the shift in the F_1 dimension of the spectrum. These results indicate that physical intercalation stabilized via hydrogen bonding does not significantly change the electrostatic environment of the ^{27}Al nuclei, while covalent grafting does. Consequently, the electric field gradient (EFG) turns out to be an extremely sensitive probe in this context.

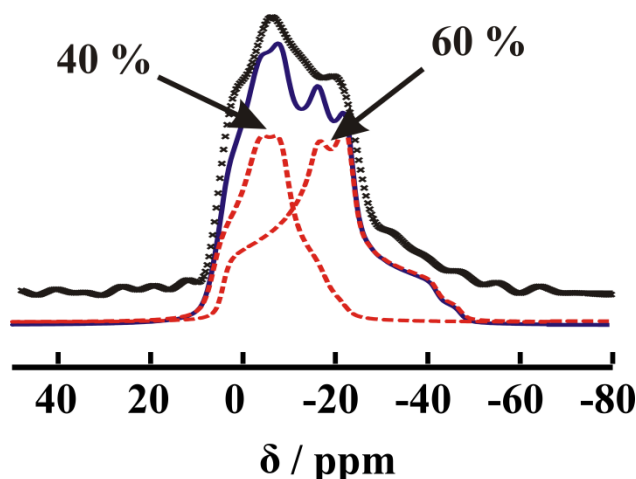


Figure 4. Fit (blue, solid line) of a selective ^{27}Al measurement (black crosses) of EG kaolinite using a spin system with two ^{27}Al species (red lines). The values for the QCC and η of the two ^{27}Al species were taken from Table 1, while δ_{iso} and the intensities were refined.

Quantification of the two distinct aluminum species and, hence, the grafting density of the EG molecules within the layer is not accessible via integration of the MQMAS spectrum.⁵³ Therefore, a selective one-dimensional measurement was acquired. This spectrum (Figure 4, black crosses) was fitted using a spin system with two ^{27}Al species (Figure 4, dotted lines). The values for the QCC and η of the two ^{27}Al species were taken from Table 1, while δ_{iso} and the intensities were refined. The deconvolution of the two different signals yields a ratio of 40:60 for signals 1 and 2 with an error of $\pm 1\%$. Consequently, the grafting density is 0.6 EG molecules per kaolinite formula unit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. On the basis of the previously

abovementioned NMR experiment, we suggest the following formula for the hybrid compound: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.4}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_{0.6}$. This grafting density as determined by NMR is slightly lower than that suggested by Tunney and Detellier³⁸ based on TGA measurements [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.2}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_{0.8}$]. Considering that the TGA experiment is hampered by a gradual transition and partial overlap of weight losses due to desorption of EG and dehydroxylation of the kaolinite structure itself, the agreement between the two methods is surprisingly good. Please note that affirmation of the prior mentioned composition by CHN elemental analysis is tricky. In our experience, part of C/N is trapped in the material even at high temperatures and, therefore, the combustion is incomplete.⁵⁴ As might be expected considering the spatial requirements of the EG molecules, grafting of all μ -bridged aluminol groups is not feasible. The NMR experiments provide the formula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.4}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_{0.6}$ as a reasonable composition for this hybrid compound.

3.2. Distance Measurements on EG Kaolinite.

Subsequently, the $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distance was determined in order to unequivocally prove a direct covalent bond. This was achieved by measuring the $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distance in the $^{13}\text{C}\text{-O-}^{27}\text{Al}$ moiety by REAPDOR measurements.⁵⁵ These measurements yield the $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distance by fitting of the data with an adequate $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ spin system and by extraction of the heteronuclear dipolar coupling constant. Because the dipolar coupling is strongly influenced by dynamic processes, it is necessary to extract information about the temperature dependence of molecular dynamics of the EG molecules first. Only then the REAPDOR experiment can be evaluated properly.

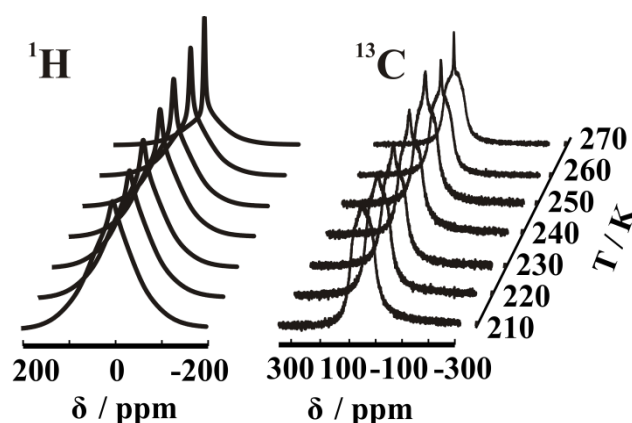


Figure 5. Normalized static solid-state ^1H and ^{13}C NMR measurements at temperatures between 210 and 270 K. The line-shapes of the spectra do not change much beyond 270 K.

Information on the dynamics of the hybrid system was obtained by wide-line ^1H NMR and wide-line ^{13}C NMR measurements at temperatures ranging between 134 and 430 K. In Figure 5, the ^1H and ^{13}C NMR spectra are displayed as a function of the temperature (210–270 K). The full width at halfmaximum (fwhm) of the ^1H NMR spectra decreases with increasing temperature, while the fwhm of the ^{13}C NMR spectra does not change with the exception of a mobile impurity, a minute fraction of nonbonded excess of EG.

On the basis of these static ^1H measurements (Figure 5, left), the values of the second moment M_2 of the EG kaolinite system were calculated according to eq 1.^{45–47} The M_2 value of the ^1H nuclei in the slow-motion limit is proportional to the homo- and heteronuclear distances $\sum r_{ij}^{-6}$ of the nuclei (for details, see eqs S1 and S2 in the Supporting Information). Fast dynamical processes, however, lead to an averaging of the orientation-dependent dipole couplings, resulting in a narrowing of the absorption lines and the subsequent reduction of M_2 .

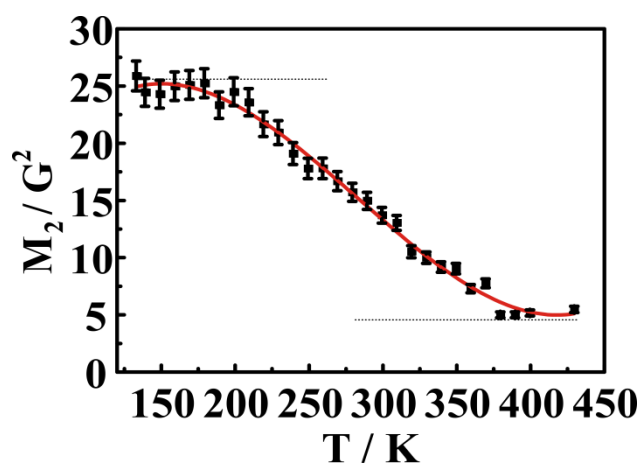


Figure 6. Second moment M_2 (black squares) for ^1H as a function of the temperature, calculated from static ^1H NMR measurements. A polynomial curve is provided as a guide for the eyes.

Figure 6 shows the obtained M_2 values versus temperature. The error was estimated to be 5%. The curve levels off below 200 K and above 370 K, whereas in the temperature region in between, a negative slope is observed (Figure 6, red line). The activation energy was calculated based on the gradient of the slope and found to be between 3 and 8 kJ mol^{-1} , which is a quite low activation barrier for the movement of the EG molecule in the interlamellar space (for details, see the Supporting Information, Figure S2). Below 200 K, the movement of the EG molecules in the interlamellar space is slow ($\tau > 1$ ms). Therefore, the M_2 values of the protons have a constant value of 26 G^2 . At 370 K, the movement of the EG molecules has

become too fast for a line-shape analysis of the wide-line ^1H NMR spectra ($\tau < 1 \mu\text{s}$), resulting in a small but constant value M_2 of 6 G^2 .

Further interpretation of the dynamics of EG in the interlamellar space requires a structural model. Unfortunately, intercalation compounds of kaolinite suffer from translational disorder, and such structural models cannot be extracted from XRD data. Thus, a rough model was deduced by applying computational chemistry (Figure 1). Starting with the available structure of kaolinite,¹⁹ the interlamellar space was enlarged to meet the experimentally observed basal spacing of EG kaolinite. Next, EG molecules were grafted to the octahedral layer, for simplification with a topped-off density of 0.5 EG/formula unit. Finally, while the host structure was constrained, the configuration of EG was relaxed by applying the discover module⁵⁶ (MS Modeling 4.0 by Accelrys) and by applying the smart minimize and the augmented cvff_force field.⁵⁷ The smart minimize automatically applies different minimizing algorithms (steepest descent, conjugate gradient, and Newton method) in a cascade fashion. On the basis of this structural model of EG kaolinite, the theoretical M_2 value below 200 K was calculated by applying eqs S1 and S2 (see the Supporting Information).⁵⁸ The calculated M_2 value of 30 G^2 for the slow motion is in good agreement with the experimental value of 26 G^2 , legitimizing the initial structural model derived by computational methods.

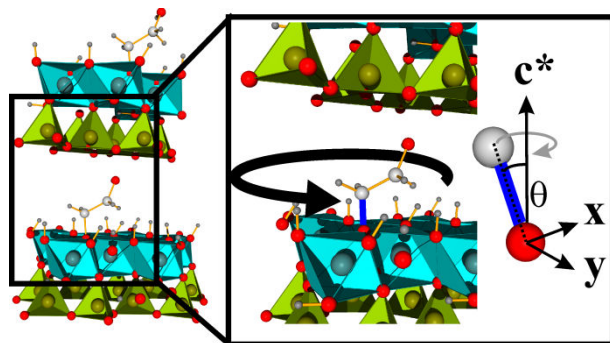


Figure 7. Dynamics of the EG molecules above 370 K and their spatial arrangement in the interlayer with a possible tilting of the EG molecules relative to c^* (Al, turquoise; O, red; C, white; H, dark gray; Si, green).

Above 370 K (dynamically disordered state), the most probable dynamical process for the EG molecules is a circular motion within the interlamellar space. Independent of the type (large angle jump or diffusion), the M_2 values can be calculated by the generation of three additional orientations by 90° rotations of the EG molecule around the c^* axis. The only degree of freedom of the EG molecule is the tilt angle θ of the C-O bond of the grafted EG molecule with respect to c^* . Applying eqs S3 and S4⁵⁸ (see the Supporting Information) on the

simulated structure with a tilt angle of 10° (Figure 7) results in a value of 7 G^2 . This is in perfect agreement with the experimental data of 6 G^2 and therefore indicated a circular precession or a circular jump motion of the EG molecules within the interlamellar space (Figure 7, right). Furthermore, the invariance of the ^{13}C NMR spectra as a function of the temperature (Figure 5, right) also supports a circular motion of the EG molecules around the c^* axis, as depicted in Figure 7 (for details, see the Supporting Information).

The fast circular motion of the EG molecules around the c^* axis above 370 K renders the determination of the distance between the bonded ^{13}C nuclei of EG and the ^{27}Al nuclei of the octahedral layer of kaolinite by straightforward REAPDOR measurements. Only the directly bonded ^{13}C nucleus has a unique distance to the ^{27}Al nuclei of the kaolinite layer (Figure 8a black dashed circles). The strength of the $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ dipole interaction for the not directly bonded CH_2OH group is small because of the circular motion and the considerably longer distances compared to the bonded $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distances. Simulations, including this interaction, do not show any significant influence on the behavior of the initial REAPDOR curve ($\tau < 2 \text{ ms}$). Moreover, the homonuclear dipolar ^{13}C - ^{13}C interaction is averaged because the angle between of the ^{13}C - ^{13}C and the crystallographic c^* axis is close to the magic angle. Please note that a detailed discussion about the choice of the three-spin system is presented in the Supporting Information. Therefore, the bonded ^{13}C nucleus and the two ^{27}Al nuclei of the kaolinite lamella build up the spin system for simulation of the achieved $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ REAPDOR measurement at 370 K (Figure 8b).

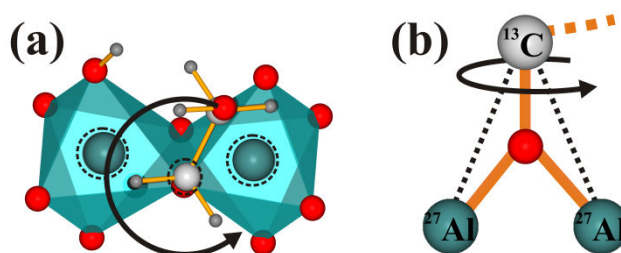


Figure 8. (a) Close-up of the bond motif in EG kaolinite (Al, turquoise; O, red; C, white; H, dark gray). The spin system is marked by black dashed circles; the black arrow clarifies the dynamic in the system. **(b)** Scheme of the $^{27}\text{Al}\cdots^{13}\text{C}$ spin system. The orange lines stand for the covalent bonds, while the black dotted lines point out the distance measured by REAPDOR.

The dephasing of the ^{13}C signal under the influence of the $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ dipole interaction is shown in Figure 9 at 370 K (black crosses), and selected original data are presented in Figure S3 (Supporting Information). For comparison, the measurement was also performed at room temperature (see the Supporting Information, Figure S4).

Simulations of the data were accomplished with the three-spin system depicted (Figure 8) and two equal $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distances. The number of parameters was reduced by extracting the Euler angles β_1 and β_2 of the two dipole tensors between the ^{13}C and ^{27}Al from the structure shown in Figure 7. The opening angle between the two dipole tensors is approximately 60° , and therefore β_1 is accepted to be 30° and β_2 to be -30° . Moreover, because of η being zero, the Euler angle R results in $\alpha = 0^\circ$. Furthermore, the Euler angles γ_1 and γ_2 of the dipole tensors have to be derived according to the structure and refined iteratively. γ_1 and γ_2 were determined to be 90° and -90° , respectively. Simulation using a dipolar coupling constant of 240 Hz (Figure 9, solid line) was in excellent agreement with the measurement. A coupling constant of 240 Hz results in a $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distance of 3.2 Å. The consideration of a weaker $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ dipolar coupling results in an uncertainty of 10% for the $\Delta S/S_0$ values. Consequently, the error of the bond length is about 0.1 Å.

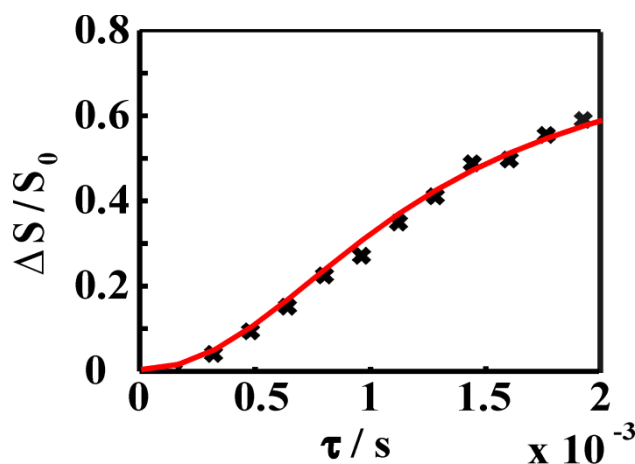


Figure 9. REAPDOR measurement at 370 K ($\nu_{\text{rot}} = 12.5$ kHz; XY-8⁴⁹) and simulation with the program Simpson⁵¹ (red line). The error of the REAPDOR measurement is small, increasing from (0.0006 ($\Delta S/S_0$)) at the beginning to (0.02 ($\Delta S/S_0$)) at 2 ms. Because the size of the crosses is already in the range of error, the error bars are not shown.

As was previously mentioned, the C-O bond between the rotating EG and the kaolinite lamellae is not parallel to c^* but slightly tilted (Figure 7, right). Consequently, the ^{13}C nucleus precesses on a cone, and the dipole coupling between the ^{27}Al nuclei and the ^{13}C nucleus is reduced. Therefore, the calculated distances tend to be overestimated compared to reality. The

value of 3.2 Å can thus be understood as the upper limit for the distance between the ^{13}C of the bonded EG and the ^{27}Al of the kaolinite lamella. On the basis of the tilt angle θ of 10° , as determined from the 1H line-shape analysis, the distance is reduced to 3.1 Å.

Using literature values^{17,59} of 1.9 Å for the Al-O bond and 1.43 Å for the O-C bond, respectively, and a bond angle of 124° (Al-O-C), the $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distance for covalently grafted EG is expected to be approximately 3 Å. Hence, the experimental distance of 3.1 Å is in very good agreement with this estimated $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ distance. For comparison, typical nonbonding Al-C distances, as determined by single-crystal structure refinement for an organometallic complex $((\text{tBu})_3\text{Al}[\text{OC}(\text{OPh})_2])$ with a similar Al-O-C geometry⁶⁰ as in the proposed EG kaolinite system, are 2.9 Å. The distance for covalently grafted EG is significantly shorter than those found in ordinary “physical intercalates”. For instance, in DMSO kaolinite the shortest distance between the ^{13}C nuclei of DMSO and the ^{27}Al nuclei of kaolinite is reported to be larger than 4.2 Å.³⁵ This comparison underlines that a distance of 3.1 Å between the ^{13}C nucleus of the EG molecule and the ^{27}Al nuclei of kaolinite can only be realized by a covalent bond.

4. Conclusion

All NMR data presented in this paper clearly show that kaolinite is grafted covalently by EG. The ^{27}Al MQMAS measurements demonstrated that the chemical environment of 60% of the ^{27}Al atoms in the octahedra differ significantly from pristine kaolinite and other ordinary intercalates like DMSO kaolinite. At temperatures above 370 K, the EG molecules precess quickly in the interlamellar space. The C-O bond of the EG molecule is tilted by 10° with respect to the c^* axis. Moreover, the distance between the bonded ^{13}C nucleus of the EG molecule and the ^{27}Al nuclei of the kaolinite layer was determined by REAPDOR measurements to be 3.1 Å. However, the relevance of this result extends far beyond the actual implications for the model compound kaolinite itself. If μ -aluminol groups may be covalently grafted by etherification using diols, it would be expected that μ -hydroxyl groups are reactive enough to allow surface modification in general. Because μ -hydroxyl groups are frequently encountered capping groups on external surfaces of various minerals including all aluminum oxides and hydroxides as well as iron oxides and hydroxides (e.g., lepidocrocite), covalent grafting to this functional group would therefore offer a versatile and attractive approach to surface modification of all of these materials when used as fillers in composite materials.

Associated content

Supporting Information. Detailed information about calculation of the M_2 values as well as the Arrhenius plot and details concerning the Simpson calculations. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Authors information

Corresponding Author:

*E-mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de (J.S.), josef.breu@uni-bayreuth.de (J.B.). Fax: (+49) 921-552788. Telephone: (+49)921-552531.

Acknowledgement

We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840), the Elite Study Program “Macromolecular Science”, as well as the International Graduate School “Structure, Reactivity and Properties of Oxide Materials” within the Elite Network Bavaria for financial support. The authors thank Kilian Bärwinkel and Johannes Wittmann for help with a Gaussian simulation. Moreover, the authors gratefully acknowledge Dr. Andrea Michalkova for providing atomic distances of the DMSO-intercalated kaolinite.

References

- (1) Paul, D. R.; Robeson, L. M. *Polymer* 2008, 49, 3187–3204.
- (2) Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. *J. Compos. Mater.* 2006, 40, 1511–1575.
- (3) Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T. C. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3516–3523.
- (4) Berta, M.; Saiani, A.; Lindsay, C.; Gunaratne, R. J. *Appl. Polym. Sci.* 2009, 112, 2847–2853.
- (5) Morgan, A. B. *Polym. Adv. Technol.* 2006, 17, 206–217.
- (6) Choudalakis, G.; Gotsis, A. D. *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 967–984.
- (7) Maiti, P.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ueda, K.; Okamoto, K. *Chem. Mater.* 2002, 14, 4654–4661.
- (8) Kunz, D. A.; Max, E.; Weinkamer, R.; Lunkenbein, T.; Breu, J.; Fery, A. *Small* 2009, 5, 1816–1820.
- (9) Reichert, P.; Nitz, H.; Klinke, S.; Brandsch, R.; Thomann, R.; Mulhaupt, R. *Macromol.*

- Mater. Eng. 2000, 275, 8–17.
- (10) Mulhaupt, R.; Stricker, F. Kunst. -Plast. Eur. 1997, 87, 482–495.
- (11) Lagaly, G.; Beneke, K. Colloid Polym. Sci. 1991, 269, 1198–1211.
- (12) Tunney, J. J.; Detellier, C. Chem. Mater. 1993, 5, 747–748.
- (13) Yamanaka, S.; Sakamoto, K.; Hattori, M. J. Phys. Chem. 1984, 88, 2067–2070.
- (14) Kikkawa, S.; Kanamaru, F.; Koizumi, M. Inorg. Chem. 1976, 15, 2195–2197.
- (15) Inoue, M.; Tanino, H.; Kondo, Y.; Inui, T. Clays Clay Miner. 1991, 39, 151–157.
- (16) Masashi, I. Inorg. Chem. 1987, 27, 215–221.
- (17) Bish, D. L.; Vondreele, R. B. Clays Clay Miner. 1989, 37, 289–296.
- (18) Kogure, T.; Elzea-Kogel, J.; Johnston, C. T.; Bish, D. L. Clays Clay Miner. 2010, 58, 62–71.
- (19) Neder, R. B.; Burghammer, M.; Grasl, T.; Schulz, H.; Bram, A.; Fiedler, S. Clays Clay Miner. 1999, 47, 487–494.
- (20) Duer, M. J.; Rocha, J.; Klinowski, J. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 6867–6874.
- (21) Li, Y. F.; Sun, D. W.; Pan, X. B.; Zhang, B. Clays Clay Miner. 2009, 57, 779–786.
- (22) Komori, Y.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. J. Mater. Res. 1998, 13, 930–934.
- (23) Komori, Y.; Enoto, H.; Takenawa, R.; Hayashi, S.; Sugahara, Y.; Kuroda, K. Langmuir 2000, 16, 5506–5508.
- (24) Franco, F.; Cruz, M. D. R. Clay Miner. 2004, 39, 193–205.
- (25) Letaief, S.; Detellier, C. Clays Clay Miner. 2009, 57, 638–648.
- (26) Tonle, I. K.; Letaief, S.; Ngameni, E.; Detellier, C. J. Mater. Chem. 2009, 19, 5996–6003.
- (27) Letaief, S.; Detellier, C. Chem. Commun. 2007, 2613–2615.
- (28) Madejova, J.; Keckes, J.; Paalkova, H.; Komadel, P. Clay Miner. 2002, 37, 377–388.
- (29) Elbokl, T. A.; Detellier, C. J. Colloid Interface Sci. 2008, 323, 338–348.
- (30) Janek, M.; Emmerich, K.; Heissler, S.; Nuesch, R. Chem. Mater. 2007, 19, 684–693.
- (31) Letaief, S.; Elbokl, T. A.; Detellier, C. J. Colloid Interface Sci. 2006, 302, 254–258.
- (32) Tucker, B.; Kurtz, L. Proc. Soil Sci. Am. 1961, 25, 27–29.
- (33) Mehra, O. P.; Jackson, M. L. Clays Clay Miner. 1989, 7, 317–327.
- (34) Gericke, S. Fortschr. Landwirtsch. 1927, 2, 455–457.
- (35) Michalkova, A.; Tunega, D. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 11259–11266.
- (36) Thompson, J. G.; Cuff, C. Clays Clay Miner. 1985, 33, 490–500.
- (37) Lim, C. H.; Jackson, M. L.; Higashi, T. Soil Sci. Soc. Am. J. 1981, 45, 433–436.

- (38) Tunney, J. J.; Detellier, C. *Clays Clay Miner.* 1994, 42, 552–560.
- (39) Zhang, S.; Wu, X. L.; Mehring, M. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 173, 481–484.
- (40) Kanellopoulos, J.; Freude, D.; Kentgens, A. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2007, 32, 99–108.
- (41) Fernandez, C.; Amoureux, J. P.; Chezeau, J. M.; Delmotte, L.; Kessler, H. *Microporous Mater.* 1996, 6, 331–340.
- (42) Rocha, J.; Morais, C. M.; Fernandez, C. *Clay Miner.* 2003, 38, 259–278.
- (43) Amoureux, J. P.; Fernandez, C.; Steuernagel, S. J. *Magn. Reson., Ser. A* 1996, 123, 116–118.
- (44) Jerschow, A.; Kumar, R. J. *Magn. Reson.* 2003, 160, 59–64.
- (45) Goc, R. J. *Phys.: Condens. Matter* 1999, 11, 2977–2982.
- (46) Goc, R. *Z. Naturforsch. A* 2002, 57, 29–35.
- (47) Vanvleck, J. H. *Phys. Rev.* 1948, 74, 1168–1183.
- (48) Gullion, T.; Schaefer, J. J. *Magn. Reson.* 1989, 81, 196–200.
- (49) Gullion, T.; Baker, D. B.; Conradi, M. S. J. *Magn. Reson.* 1990, 89, 479–484.
- (50) van Wullen, L.; Kalwei, M. J. *Magn. Reson.* 1999, 139, 250–257.
- (51) Bak, M.; Rasmussen, J. T.; Nielsen, N. C. J. *Magn. Reson.* 2000, 147, 296–330.
- (52) Ashbrook, S. E.; McManus, J.; MacKenzie, K. J. D.; Wimperis, S. J. *Phys. Chem. B* 2000, 104, 6408–6416.
- (53) Amoureux, J. P.; Fernandez, C.; Frydman, L. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 259, 347–355.
- (54) Stocker, M.; Seyfarth, L.; Hirsemann, D.; Senker, J.; Breu, J. *Appl. Clay Sci.* 2010, 48, 146–153.
- (55) Gullion, T. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 246, 325–330.
- (56) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1987.
- (57) Dauberosguthorpe, P.; Roberts, V. A.; Osguthorpe, D. J.; Wolff, J.; Genest, M.; Hagler, A. T. *Proteins* 1988, 4, 31–47.
- (58) Reynhardt, E. C. J. *Phys. C: Solid State Phys.* 1986, 19, 1823–1836.
- (59) Pauling, L. J. *Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 542–553.
- (60) Branch, C. S.; van Poppel, L. G.; Bott, S. G.; Barron, A. R. J. *Chem. Crystallogr.* 1999, 29, 993–996.

Covalent Grafting to μ -Hydroxy Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study

Dunja Hirsemann,[†] Thomas Köster,[‡] Julia Wack,[†] Leo van Wüllen,[‡] Josef Breu,^{†} Jürgen Senker^{*†}*

[†] Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany
and

[‡] Institut für Physikalische Chemie, WWU Münster, D-48149 Münster, Germany

Supporting Information

Calculation of the M_2 values

The calculation for M_2 values are carried out for the slow motion limit and the fast exchange limit. The M_2 values for the slow motion limit can be theoretically calculated by using the following equations (S1) for the homonuclear and (S2) for the heteronuclear case:⁵⁸

$$M_2^H = \frac{1}{N^I} \frac{3}{4} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 (\gamma_I)^2 \hbar^2 I(I+1) \sum_i^{N^I} \sum_j^{N^{II}} \frac{1}{r_{ij}^6} \quad (\text{S1})$$

$$M_2^{IS} = \frac{1}{N^I} \frac{4}{15} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 (\gamma_S)^2 \hbar^2 S(S+1) \sum_i^{N^I} \sum_k^{N^{US}} \frac{1}{r_{ik}^6} \quad (\text{S2})$$

The parameter r in formula (S1) and (S2) represents the distance between the different nuclei in the EG kaolinite system, γ is the gyromagnetic ratio and I and S are the nuclear spins.

The Cartesian coordinates of the nuclei of the EG molecule within the interlamellar space were roughly determined by force-field calculations as previously described. Based on this structure of the EG kaolinite cell the theoretical calculation of the M_2 values within the layer can be determined. The EG molecules are assumed to be rigid (Figure 1). The cut off radius for the summation of the distances r by equation (S1) and (S2) is chosen to be 50 Å. The homonuclear (^1H - ^1H) and the heteronuclear second moments (^1H - ^{13}C and ^1H - ^{27}Al) are calculated with their natural abundance and their degree of enrichment, respectively (^{13}C 100%, ^{27}Al 100%, ^1H 100%). The ^1H - ^{29}Si second moment is close to zero and therefore not

taken into account. The M_2 value of the EG kaolinite was calculated by summation of homonuclear and heteronuclear M_2 values.

$$M_2^{\text{sum}} = M_2^{27\text{Al-}^1\text{H}} + M_2^{13\text{C-}^1\text{H}} + M_2^{1\text{H-}^1\text{H}}$$

$$M_2^{\text{sum}} = 2G^2 + 12G^2 + 16G^2$$

$$M_2^{\text{sum}} = 30G^2$$

It is possible that the EG molecules feature more than one energetically favored position between the layers. This would change the contribution of the intermolecular M_2 values of the EG molecules. Nevertheless, due to the big distances between the single EG molecules ($>5 \text{ \AA}$), this contribution of the intermolecular M_2 values is very small in comparison to intramolecular M_2 values. Therefore, this circumstance causes a negligible error. In consequence, a calculation with the optimized cell yields a reasonable M_2 value of the rigid state.

To get an idea about the motion which results in the reduction of the M_2 from $26 G^2$ to $6 G^2$ at higher temperatures (Figure 6) a theoretical calculation of the dynamics of the EG molecules is realized. At temperatures above 370 K a fast motion of the protons of the layered silicate and the EG molecule is induced. A reduction of M_2 value in comparison to the value below 200 K by a factor of ~ 0.2 is observable ($6 G^2/26 G^2$). Based on theoretical considerations this reduction of M_2 provides the dynamical and geometrical information. Due to the fact that the M_2 values in that system are dominated by intramolecular contributions, it is possible to determine in the fast motion the reductions factors of every spin pair of an EG molecule separately. The reduction factor of a rotating spin pair possesses a strong dependency on the angle with regard to a reference axis (Figure S1), which is c^* in the EG kaolinite system. Therefore, the angle between the every spin pair vector and the c^* axis must be determined. The reduction factor of the M_2 values in the EG molecule caused by a precession around c^* are listed in Table S1.

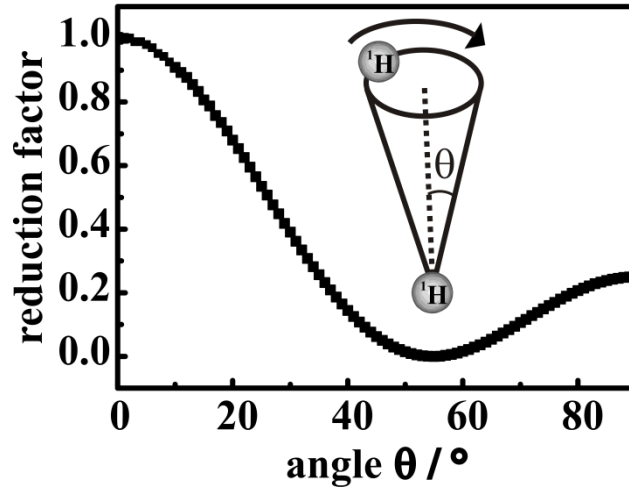


Figure S1. Calculation of the reduction factor of the second moment M_2 of two nuclei depended on the opening angle θ of a cone.

Table S1. Reduction factor occurring while precession of EG around c^* .

bond	reduction factor
H-H (located at the same ^{13}C nucleus)	0.25
H-H (located at different ^{13}C nuclei)	0.2
H-OH	0.05, 0.1, 0.2, 0.25
C-H (direct bond)	0.2
C-H (^1H located at different ^{13}C)	0.13
C-OH	~ 0.14

$$M_2^{1H-X} = \frac{4}{15} f_x \gamma_x^2 \hbar^2 S_x (S_x + 1) N^{-1} \cdot \sum_i n_i \sum \langle r^{-3} \rangle^2 - 3 \left(\begin{aligned} &\langle x^2 r^{-5} \rangle \langle y^2 r^{-5} \rangle + \langle x^2 r^{-5} \rangle \langle z^2 r^{-5} \rangle + \\ &\langle y^2 r^{-5} \rangle \langle z^2 r^{-5} \rangle - \langle xy r^{-5} \rangle^2 - \langle xz r^{-5} \rangle^2 - \langle yz r^{-5} \rangle^2 \end{aligned} \right) \quad (\text{S3})$$

$$M_2^{1H-1H} = \frac{3}{4} \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1) N^{-1} \sum_i n_i \sum \langle r^{-3} \rangle^2 - 3 \left(\begin{aligned} &\langle x^2 r^{-5} \rangle \langle y^2 r^{-5} \rangle + \langle x^2 r^{-5} \rangle \langle z^2 r^{-5} \rangle + \\ &\langle y^2 r^{-5} \rangle \langle z^2 r^{-5} \rangle - \langle xy r^{-5} \rangle^2 - \langle xz r^{-5} \rangle^2 - \langle yz r^{-5} \rangle^2 \end{aligned} \right) \quad (\text{S4})$$

The calculation of the M_2 values above 370 K based on the equations (S3) and (S4) and on the reduction factors in Table 2 was accomplished; a circular rotation around c^* of the EG molecules in the layer is assumed. Therefore, the ^{27}Al - ^1H contribution which is the only one dominated by the protons of the kaolinite layer does not change while assuming a rotation of the EG molecules in the interlamellar space.

These reduction factors result in a reduced M_2 as follows:

$$M_{2, \text{red}}^{\text{sum}} = M_2^{^{27}\text{Al}-^1\text{H}} + M_{2, \text{red}}^{^{13}\text{C}-^1\text{H}} + M_{2, \text{red}}^{^1\text{H}-^1\text{H}}$$

$$M_{2, \text{red}}^{\text{sum}} = 2G^2 + 2.5G^2 + 2.5G^2$$

$$M_{2, \text{red}}^{\text{sum}} = 7G^2$$

The theoretical calculated value of $7G^2$ is in good agreement with the experimental determined value of $6G^2$. The opening angle θ between the c^* axis and the orientation of the EG molecule can be extracted as a geometrical information (Figure 7). The angle θ must be in the range of 10° . Moreover, the C-C axis is not orientated parallelly according to the silicate layer, but protrudes at least in an angle of 30° according to the x,y plane. Hence, the molecule is not rotating perpendicular to the c^* axis, but is tilted towards the upper layer.

Line shape analysis of the ^{13}C spectra (Figure 5, right) provide additional information about the orientation of the EG molecules within the layer. The FWHM of the chemical shift dominated ^{13}C spectra is not changed at different temperatures (Figure 5, right). This distinctive feature further limits the possible jump geometry of the EG molecules in the interlamellar space. A special dynamics, which considers chemical shift tensors of the ^{13}C nucleus independent of the motion of the EG molecules, is applicable. As such, these ^{13}C tensors have to be perpendicularly oriented according to a kaolinite lamella (Figure 7, insert) and thus parallel to c^* . The calculations of the chemical shift tensors with the program *Gaussian* provide an orientation of the ^{13}C chemical shift tensors parallel with respect to the C-O bonds in the EG molecules. The C-O bonds in EG have to be nearly parallel to c^* axis and a rotation around the C-C bond does not occur. Nevertheless, a slight tilting of the connecting CO on a cone opening with an opening angle in the range of 10° should be possible (Figure 7, blue line, insert). In summary, we can state that the reduction of M_2 results in a circular precession in the interlamellar space.

Details concerning the *Arrhenius* plot

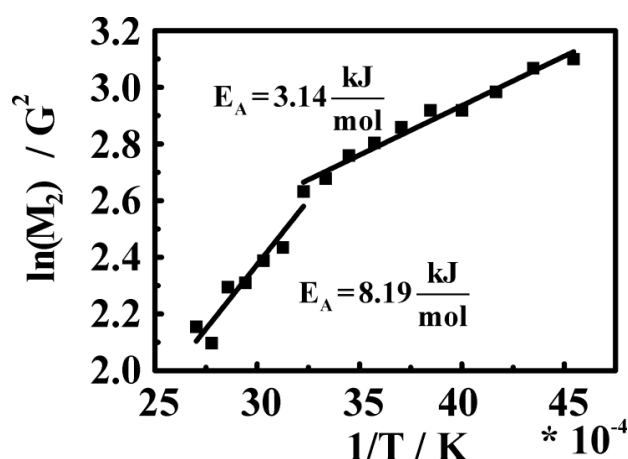


Figure S2. *Arrhenius* plot of the M_2 values.

The Arrhenius plot of the M_2 data in Figure S2 between 220 K and 350 K does not show a straight line, but the data can be fitted by two lines. There are at least two different motions which appear with different activation energies. The motion at low temperatures is has a very low activation energy of about 3.1 kJ/mol and is probably due to the vibration of the EG molecules. The second activation energy at higher temperatures is likely caused by the circular movement of EG in the interlamellar space. The resulting value from the fit is determined to be 8.2 kJ/mol.

Details concerning the REAPDOR measurements

^{13}C REAPDOR spectra are shown in Figure S3 underlining the high quality (signal to noise ratio). The spectra were T_2 corrected. The method certainly could be generally transferred to inorganic nanomaterials showing a sufficiently high specific surface which is organically modified with ^{13}C enriched modifiers.

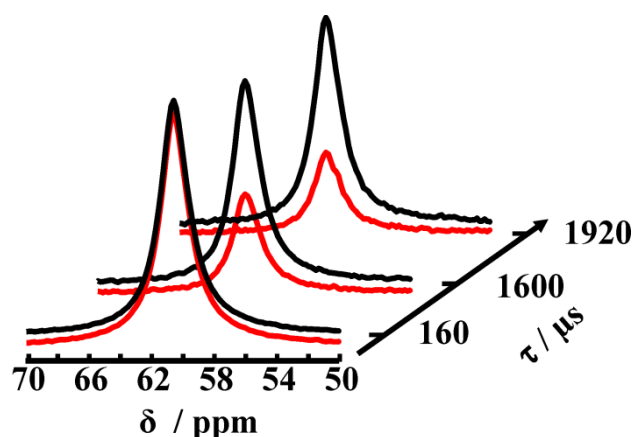


Figure S3. T_2 corrected REAPDOR measurements at different τ values
(black line S_0 , red line S).

The REAPDOR measurements were also performed at a lower temperature ($T=295$ K). The REAPDOR curves of both measurements are compared in Figure S4. The differences in the $\Delta S/S_0$ values of the curves are small and close to the range of the errors.

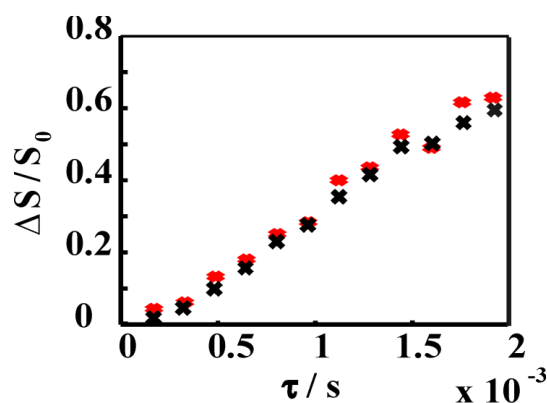


Figure S4. REAPDOR measurements at different temperatures (black crosses $T=370$ K, red crosses $T=295$ K).

Details concerning the *Simpson* measurements and the spin system

For the simulation in Figure 9 a three spin-system with two equidistant bond lengths was chosen. The simulations were also performed taking the ^{27}Al - ^{27}Al homonuclear dipolar coupling into account. However, this interaction does not have any influence on the simulated REAPDOR curve as expected due to the normalization procedure ($\Delta S/S_0$). Moreover, the ^{13}C - ^{13}C interaction can be neglected because the angle between the ^{13}C - ^{13}C bond of the EG

molecules and the crystallographic c^* axis is close to the magic angle. Due to the dynamics in the system as described above the rapid movement causes nearly a complete cancelation of the ^{13}C - ^{13}C homonuclear dipolar interaction. To verify this a simulation was performed including a reduced ^{13}C - ^{13}C homonuclear dipolar interaction of 400 Hz, simulating a case where the ^{13}C - ^{13}C homonuclear dipolar interaction would not be completely canceled. Nevertheless, this simulation yields a nearly identical REAPDOR curve indicating that the ^{13}C - ^{13}C homonuclear dipolar interaction can safely be neglected (Figure S5).

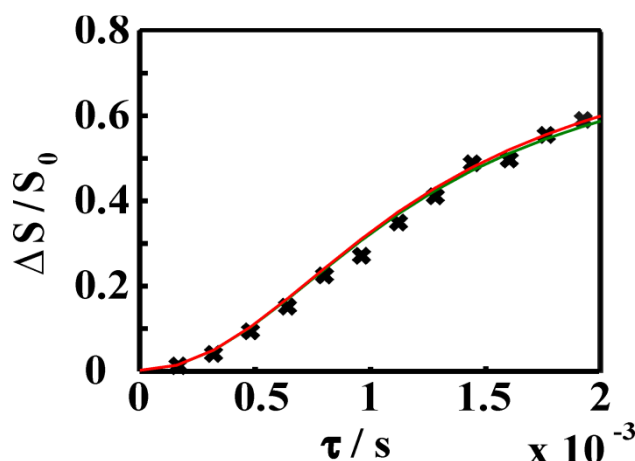


Figure S5. REAPDOR measurement at 370 K ($\nu_{\text{rot}} = 12.5$ kHz, XY-8) and simulations with the program *Simpson* taking the ^{13}C - ^{13}C homonuclear dipolar interaction into account (red line) and neglecting this interaction (green line).

The $^{13}\text{C}\cdots^{27}\text{Al}$ heteronuclear dipolar interaction between the ^{13}C of the not directly bonded part of the EG molecule and the ^{27}Al in the silicate layer is not completely canceled by the dynamics. Nevertheless, the dynamics causes a slight reduction of this interaction of a factor of approximately 0.8. Moreover, the distances between this ^{13}C nucleus and the ^{27}Al nuclei are longer compared to the directly bonded ^{13}C and the ^{27}Al nuclei. In average these distances correspond to dipolar couplings in the range of 80 Hz. Combining this frequency with the motional reduction factor of 0.8, a 70 Hz heteronuclear dipolar coupling is estimated. Applying this coupling frequency of 70 Hz in the simulation, no significant changes are observed as compared to simulations neglecting this coupling completely. Therefore, we feel it is justified to neglect the ^{13}C coupling of the not directly bonded part of the EG and the ^{27}Al in the layer. In summary, the presented three-spin system is adequate to describe the EG kaolinite system.

For completeness the *Simpson* input file is presented on the next page:

```

spinsys {
nuclei 13C 27Al 27Al
channels 13C 27Al
dipole 1 2 -240.0000 0 30.0000 90.0000
dipole 1 3 -240.0000 0 -30.0000 -90.0000
dipole 2 3 -280.0000 0 -90.0000 -90.0000
quadrupole 2 2 4380000.0000 0.7600 0 45 0
quadrupole 3 2 4380000.0000 0.7600 0 -45 0
}
par {
variable d12 -240.0000
variable np 20.0000
crystal_file rep256
gamma_angles 20
start_operator I1x
detect_operator I1p
verbose 1111111
proton_frequency 300000000.0000
method direct
spin_rate 12500.0000
sw 6250.0000
}
proc pulseseq {}{
global par
maxdt 0.1
offset 0 0
set pi1 6.6
#Pulslnge 1.Kanal
set pi2 26.7
#Pulslnge 2.Kanal
set powerf1 75757.75
#Power 1.Kanal (in Hz, 1/Pulslänge 360
set powerf2 50000.0
#Power 2.Kanal (in Hz, 1/Pulslänge 360
#-----
set pi12 [expr $pi1/2]
set delay1 [expr
1000000/$par(spin_rate)/2-$pi12]
set delay2 [expr
1000000/$par(spin_rate)/2-$pi1]
set delay3 [expr
1000000/$par(spin_rate)/2-$pi12-$pi2/2]
# start block (1 rotor period)
reset
delay $delay1
pulse $pi1 $powerf1 0 0 0
delay $delay2
pulse $pi12 $powerf1 0 0 0
store 1
# middle block (1 rotor period)
reset
pulse $pi12 $powerf1 0 0 0
delay $delay2
pulse $pi1 $powerf1 0 0 0
delay $delay2
pulse $pi12 $powerf1 0 0 0
store 2
# 13C shift refocusing (2 rotor periods)
reset
pulse $pi12 $powerf1 0 0 0
delay $delay2
pulse $pi1 $powerf1 0 0 0
delay $delay3
pulse $pi2 0 0 $powerf2 0
delay $delay3
pulse $pi1 $powerf1 0 0 0
delay $delay2
pulse $pi12 $powerf1 0 0 0
store 3
# end block (1 rotor period)
reset
pulse $pi12 $powerf1 0 0 0
delay $delay2
pulse $pi1 $powerf1 0 0 0
delay $delay1
store 4
# collect the first three points
# separately
reset
acq
reset
delay $delay1
pulse $pi1 $powerf1 0 0 0
delay $delay3
pulse $pi2 0 0 $powerf2 0
delay $delay3
pulse $pi1 $powerf1 0 0 0
delay $delay1
acq
reset
prop 1
prop 3
prop 4
acq
for {set j 3}{$j < $par(np)}{incr j}{
# succesively add a 2 propagator,
# store in 5
reset
if {$j > 3}{
prop 5
}
prop 2
store 5
# final pulse sequence
reset
prop 1
prop 5
prop 3
prop 5
prop 4
acq
}
}
proc main {}{
global par
puts [dip2dist 13C 13C $par(d12)]
set f [fsimpson]
fsave $f $par(name).fid

fsave $f $par(name).dat -xreim
}

```


5.2.Synthese von Kaolinit basierten Janus-Partikeln

Large-scale, Low-cost Fabrication of Janus-type Emulsifiers by Selective Decoration of Natural Kaolinite Platelets

Angewandte Chemie International Edition, **2012**, 124, 1376-1380.

Dunja Hirsemann¹, Sankaranarayanapillai Shylesh², Roger A. De Souza³, Bashar Diar-Bakerly¹, Bernhard Biersack⁴, David N. Mueller³, Manfred Martin³, Rainer Schobert⁴, and Josef Breu^{1,*}

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, University Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

² Department of Chemical & Biomolecular Engineering, University of California Berkeley, CA 94720 Berkeley, US

³ Lehrstuhl für Physikalische Chemie, RWTH Aachen University, 52056 Aachen, Germany

⁴ Lehrstuhl für organische Chemie I, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept für die Publikation wurde von Prof. *Josef Breu* und mir erarbeitet. *Sankaranarayanapillai Shylesh* leistet wichtige Vorarbeiten. Sämtlich praktische Arbeiten wurden von mir durchgeführt mit Ausnahme der Synthese des Catechols, das von *Bashar Diar-Bakerly* und Dr. *Bernhard Biersack* in Zusammenarbeit mit Prof. *Rainer Schobert* entwickelt wurde. Die SIMS Messungen wurden von Dr. *Roger deSouza* und Dr. *David Mueller* am Lehrstuhl von Prof. *Manfred Martin* gemessen und von Dr. *Roger deSouza* und mir ausgewertet. Die Festkörper NMR-, EDX-, REM-, UV-VIS-, und BET-Messungen wurden von mir oder unter meiner Anleitung durchgeführt und von mir ausgewertet.

Die Publikation wurde von Prof. *Josef Breu* und mir geschrieben. Dr. *Roger deSouza* trug zum SIMS-Teil bei und Dr. *Bernhard Biersack* schrieb die Synthesevorschrift des Catechols.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf 66 %

5.2.1. Large-scale, Low-cost Fabrication of Janus-type Emulsifiers by Selective Decoration of Natural Kaolinite Platelets

Large-scale, Low-cost Fabrication of Janus-type Emulsifiers by Selective Decoration of Natural Kaolinite Platelets

Dunja Hirsemann¹, Sankaranarayanapillai Shylesh², Roger A. De Souza³, Bashar Diar-Bakerly¹, Bernhard Biersack⁴, David N. Mueller³, Manfred Martin³, Rainer Schobert⁴, and Josef Breu^{1,*}

¹ Department of Inorganic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

² Department of Chemical Engineering & Biomolecular, University of California Berkeley, 107 Gilman Hall, CA 94720 Berkeley, US

³ Institute of Physical Chemistry, RWTH Aachen University, Landoltweg 2, 52056 Aachen, Germany

⁴ Department of Organic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

Email: josef.breu@uni-bayreuth.de

Bifunctional and/or anisometric Janus^[1] particles have proven to be superior to spherical and chemically isotropic colloids for a wide range of promising applications, such as in nanorobots,^[2] physical sensors,^[3] microrheology,^[4] drug delivery,^[5] magnetic storage,^[6] electronic devices,^[7] surfactants and compatibilisers.^[8] Nevertheless, large-scale technical applications have been halted by the restricted accessibility of these polar colloids. Established synthesis protocols that allow for breaking the symmetry are laborious and expensive.^[9-11] Previously, microphase separation of triblock-terpolymers,^[12] the arrangement of symmetrical colloids at an interface followed by modification of the exposed hemisphere by microcontact printing^[9] and different masking techniques^[13,14] have been used. However, it should be mentioned that nature provides multifunctional spherical nanoparticles, such as proteins. Specific modifications at different functional sites of ferritin or transthyretin have been reported.^[15,16] Recently, Kotov et al.^[17,18] have pointed out that semiconductor-nanoparticles may resemble such proteins inasmuch as the specific local packing into truncated tetrahedrally-shaped morphologies leads breakage of symmetry of these

nanoparticles which may in turn trigger self-assembling of these nanoparticles on the mesoscale by directional attraction, mainly of electrostatic nature. Symmetry-breaking in solids and minerals is, however, not limited to the mesoscale. Crystal structures that are inherently polar at the atomistic level are frequently encountered.^[19] As a consequence of the polar crystal structure opposing crystal facets carry different functional groups. Here, we show that the natural mineral kaolinite $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, an abundant, ubiquitous, and inexpensive (200 €/tonne) mineral, possesses Janus character. Kaolinite is found as anisometric platelets with large aspect ratios that are typically in the range of 20-40. Consequently, polar basal planes dominate the external surface area.

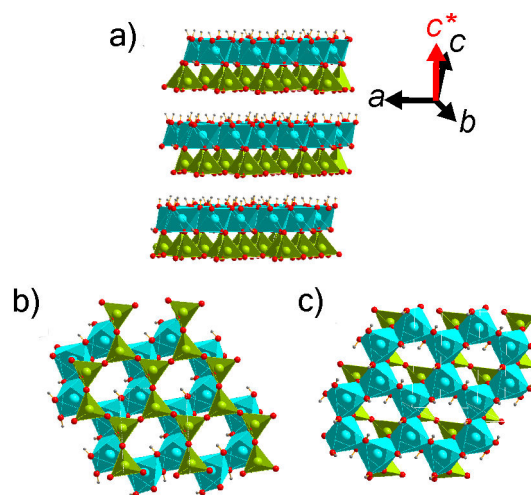


Figure 1. a) Crystal structure of kaolinite viewed perpendicular to the stacking direction (c^*), which shows the polar nature of both, each individual 1:1-lamellae and their stacking. b) Top view of the external tetrahedral surface (TS), which is confined by basal oxygen atoms from the tetrahedral layer. c) Top view of the external octahedral surface (OS), which is capped by μ -hydroxyl groups.

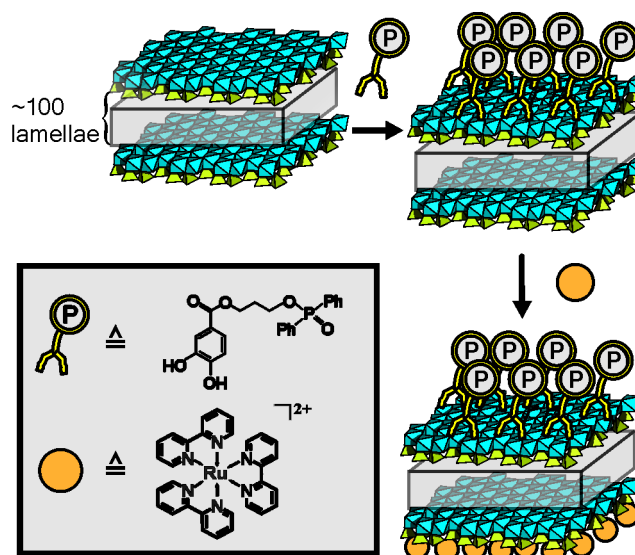
Kaolinite is a dioctahedral layered silicate (Figure 1a).^[20] The octahedral layer and tetrahedral layer are linked to a 1:1 lamella with the basal surfaces confined by differing functional groups (Figure 1b,c). The lamellae are stacked in a polar mode through strong hydrogen bonds (Figure 1a). Since furthermore, usually no twinning has been observed,^[21] the two opposing external basal planes of the kaolinite platelets consist of an $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ octahedral layer (octahedral surface, OS), which is capped by μ -hydroxyl groups at the external surface, and the other side is capped by a SiO_4 tetrahedral layer (tetrahedral surface, TS). Although even pristine kaolinite displays a Janus character, the surface tension of the two unmodified

external basal surfaces is similar. Natural kaolinite, though formally neutral in charge, possesses a small cation exchange capacity (CEC) due to an isomorphous substitution in the tetrahedral layers, which can only be counterbalanced at the outer TS by hydrated cations^[22] that render the surface hydrophilic. The OS is capped by hydrophilic $\mu\text{-Al}_2\text{-OH}$ groups. Consequently, the Janus character inherent to the kaolinite structure is ineffective without selective modification of the external surfaces that amplifies the difference in chemical nature of the opposing basal surfaces (depicted in Figure 2). We used a natural coarse-grained kaolinite with typical dimensions of the ideally hexagonal platelets that were 2 μm in diameter and 70 nm in height (Figure S1). The specific surface area was approximately 4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, and about 90 % of this area could be attributed to the external basal surfaces. Nevertheless, the detection of monolayer coverage of the external surfaces required highly sensitive analytical methods, and the proof of the selective modification is inherently difficult.

Selective modification of the TS was achieved by simple ion exchange^[23] of the hydrated inorganic counter ions (typically Na^+) by organic or metal-organic cations that render this surface more hydrophobic. For analytical reasons, we selected the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (ruthenium(II)-*tris*-2,2'-bipyridine) complex, which is known to exhibit a high selectivity for clay surfaces.^[24] Successful cation exchange can even be followed visually by the colour of the modified kaolinite changing from white (pristine) to orange (modified). The adsorption isotherm of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was monitored by UV–Vis analysis (Figure S2). The observed adsorption capacity (2.6 mval/100 g) corresponded with the CEC of the pristine kaolinite sample, which was determined using the Ba^{2+} method $[(2.7 \pm 0.1) \text{ mval/100 g}]$.

Whereas changing the surface tension of one external surface already boosts the Janus character of kaolinite, additional selective modification of the second external surface is highly desirable for fine-tuning the Janus character. Modification of the OS, however, is more difficult. Recently, we showed that $\mu\text{-Al}_2\text{-OH}$ groups could be covalently grafted by glycol,^[25] proving sufficient reactivity of the OS. Catechols are known to form strong inner-sphere surface complexes with titania surfaces that are chemically similar to the OS of kaolinite.^[26,27] These siderophiles are expected to have a pronounced chemical affinity for the aluminol groups of kaolinite. For analytical reasons, we selected a P-labelled catechol, which allows for the detection of immobilisation by ^{31}P -MAS (magic angle spinning) solid-state NMR. The spectra from pristine kaolinite (Figure S3a) has one sharp ^{31}P signal at -4.23 ppm, which may be assigned to a well-known accessory phosphate mineral called gorceixite

Luckily, the P-containing impurity may be used as an internal phosphorous standard, which allowed the determination of the minute adsorption capacity of catechol. This adsorption capacity could not be determined by other methods because of the small surface-to-volume ratio of the kaolinite particles.



67

A comparison of the intensity of the ^{31}P signals of catechol and that of the trace impurity (Figure S3b) yields the additional phosphorus content that was introduced by catechol adsorption, which was approximately 0.03 % by weight and corresponded to 1 mval/100 g (details of the calculations are provided in the supplementary material). Assuming a uniform hexagonal morphology for the kaolinite platelets (thickness, 70 nm; diameter, 2 μm), we calculated a reasonably high grafting density of approximately one linker per two unit cells (92 \AA^2). In addition, the edges of the kaolinite platelets expose hydroxyl groups that are expected to adsorb catechol as well. Because of the high aspect ratio of the platelets, the specific surface area of the edges was estimated to be less than 16 % of the OS; therefore, the adsorption capacity of the edges may be neglected.

Although the orthogonality of the adsorption of catechol and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ already suggested a specific adsorption of the two modifiers at distinct surface sites, unequivocal proof of the selectivity requires a sensitive analytical method with spatial resolution.

ToF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry) combines high surface sensitivity with sufficient lateral resolution ($< 1 \mu\text{m}$) allowing to analyse individual platelets deposited from dilute suspensions onto an appropriate substrate. The high aspect ratio ensures a textured sedimentation from suspensions with the basal planes orientated parallel to the substrate. We used two different substrates, silicon wafers and gold-coated silicon wafers. As it turned out, the drop-casted kaolinite platelets showed different orientations on the different substrates. In addition, the modifiers for the TS and OS yield distinctly different secondary-ion fragments. Furthermore, the exposure time to the primary ion beam (analysis time) was chosen so that not only secondary ions from the modifiers were detected but also secondary ions from the underlying surfaces. In total, we estimated that 1-2 nm of material were removed during the analysis; as this is much less than the typical thickness of the kaolinite particles, we can be sure that the acquired data refer solely to the exposed surfaces.

Secondary ion images were acquired by rastering the ion beam multiple times over a selected area and recording (at high sensitivity but low mass resolution) a full mass spectrum at every pixel. In Figure 3, only selected masses that correspond to atomic or molecular secondary ion fragments characteristic for the fragmentation of the OS and TS modifiers are shown in the cumulative images. The low mass resolution means that there are unresolved mass interferences, *e.g.*, there is another secondary ion present at $m/z = 102$ in addition to Ru^+ .

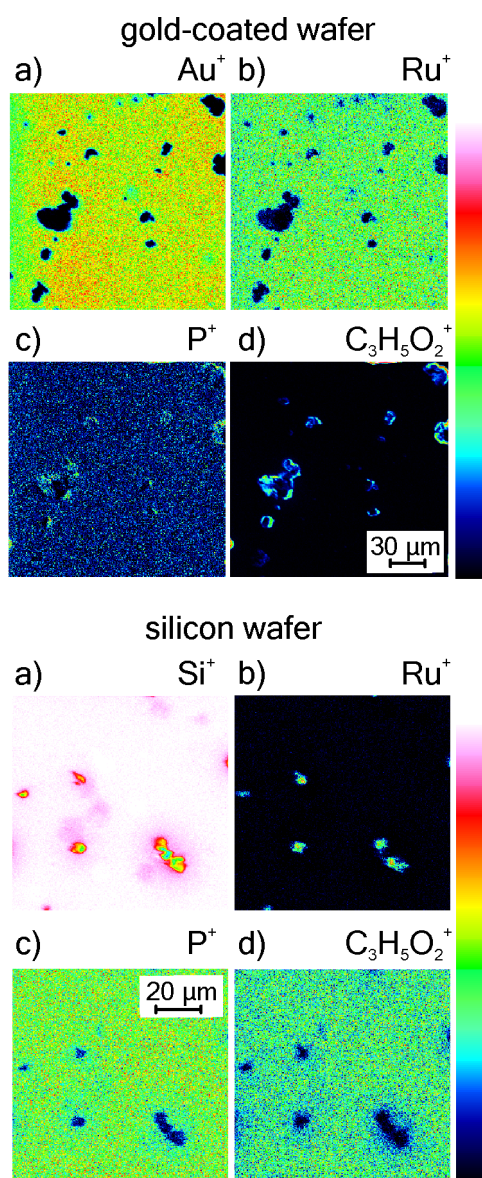


Figure 3. Mass fractions that were determined using SIMS measurements on a gold-coated silicon wafer (upper part) and on a silicon wafer (lower part). Secondary ion images of: a) Au^+ (m/z = 197) up / Si^+ (m/z = 28) down (wafer material), b) Ru^+ (m/z = 102) (TS-modification), c) P^+ (m/z = 31) (OS-modification), and d) $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ (m/z = 73) (OS-modification).

On both substrates, the kaolinite platelets can be easily located by the silhouettes that become apparent in the secondary ion images of Au^+ and Si^+ . The location of the platelets was further confirmed by the high intensities of the silicon and aluminium masses, which are the main constituents of kaolinite (see supplementary information, Figures S5 and S6).

We selected the characteristic mass image of the modifiers of the TS (Ru^+ , Figure 3b) and of the OS (P^+ , Figure 3c and $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$, Figure 3d, additional masses are shown in Figures S5 and S6). On the gold-coated substrate (Figure 3b, upper part) the intensity of the Ru^+ mass on the kaolinite particles was below the level of significance, and the intensity of the Ru^+ mass recorded in the background of the substrate was greater than that recorded on the kaolinite particles (unresolved mass interference). However, the intensities of the fragments related to the phosphorus linker (P^+ , Figure 3c and $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$, Fig. 3d, upper part) were significantly greater on the kaolinite platelets compared to the background. For unknown reasons, the intensities of these two masses appeared patchy, which was likely due to the inhomogeneous reactivity of the OS towards catechol and because the more reactive sites (kinks) adsorbed more of the modifier. On the gold-coated substrate, the TS of the kaolinite platelets was oriented towards the wafer; the OS was exposed to the analysis chamber and was selectively modified by the P-labelled catechol.

The mass images were different on the Si substrate (Figure 3, lower part) compared to those on the gold-coated substrate. At the positions where the particles were located, the mass signal that was due to the P-labelled catechol was below the detection limit, while a high intensity was observed for the mass signal from Ru^+ . This result suggests that the kaolinite platelets were facing the ion beam with the TS, and that the TS was selectively modified by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

The arrangement of the kaolinite particles on the substrate was defined and not random. A comparison of the sediments on the gold-coated and silicon wafers in Figure 3 indicates that either the catechol (P-labelled) or $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was detectable. This result demonstrates not only that a selective modification of kaolinite platelets is feasible, but that, surprisingly, a selective alignment on one specific basal plane was achieved.

We hypothesise that for selective orientation the platelets must be far enough away from the surface of the substrate to allow for rotation ($>2 \mu\text{m}$) and that the specific interaction with the substrate must therefore be long range, which suggests that electrostatics likely play a major role. Although the zeta potential of the platelets was diminished after cation exchange with $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, the surface potential of the TS remained negative (-36 mV and -18 mV for pristine and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -exchanged kaolinite, respectively). The surface potential of the gold-coated wafer was expected to be positive at a pH of 5 because of oxidation during the cleaning procedure.^[29] In contrast, the surface potential of the silicon wafer was negative.^[30]

If electrostatics does induce a selective orientation, the negatively charged TS should be pushed away from the silicon substrate and attracted to the gold-coated substrate - in agreement with experimental observations (Figure 3).

As a preliminary test to demonstrate the superiority of the Janus-type particles as Pickering emulsifiers, we investigated their potential as stabilisers for oil-in-water emulsions. For this particular emulsion one of the external basal surfaces of kaolinite must remain hydrophilic, and therefore only the TS was rendered more hydrophobic by exchanging the hydrophilic inorganic cations with hydrophobic hexylammonium ions while the OS was left unchanged and hydrophilic. For comparison, emulsions were prepared with pristine and TS-modified kaolinite, respectively (Figure 4). The pristine kaolinite reflected the stabilisation of the emulsions through a simple Pickering effect. The emulsions prepared with the pristine kaolinite quickly coalesced, and oil droplets with sizes in the range of millimetres were observed after 48 h. Some of the kaolinite formed sediment on the bottom of the vessel. However, the emulsions with the TS-modified kaolinite were stable for month and yielded smaller droplet sizes. Typical droplet sizes achieved with the modified kaolinite were in the range of 100 μm (Figure S7).



Figure 4. Oil-in-water emulsions stabilised with pristine kaolinite (left side) and hexylammonium-modified kaolinite (right side) after 48 hours.

The emulsifying power of the modified particles indicated a high affinity of assembly at the oil–water interface. This indirectly confirmed the selective nature of the modification because platelets that were concomitantly modified at the TS and OS sites were expected to be tracked into the oil phase because of the purely organophilic nature of both the OS and TS sites of dually modified platelets.

In summary, we have presented evidence for the Janus character of inexpensive natural kaolinite platelets. Unfortunately, the TS and OS sites of pristine kaolinite were hydrophilic, and the Janus character was hidden. Fortunately, the selective modification of the TS and OS was feasible, and the modification was achieved by cation exchange and covalent grafting of catechol ligands, respectively. The modification is not limited to the model reactions selected for the proof-of-concept experiments performed here; rather, a wide range of selective modifications are possible and will allow the chemical nature of the Janus surfaces to be fine-tuned. Moreover, the Janus character was emphasised by the plate morphology and large aspect ratio. Because of the facile modification, the environmentally benign nature of kaolinite and its low-cost availability, the range of possible applications is limitless. From an industrial point of view, the unique surface activity of Janus particles that arise from the combination of the Pickering effect and the amphiphilic nature of the Janus particles holds the largest potential, such as for strong emulsifiers that control the microstructure of polymer blends.

Experimental Section:

See supplementary information

Acknowledgements:

We thank the German Science Foundation (SFB 840), the Elite Study Program “Macromolecular Science”, as well as the International Graduate School “Structure, Reactivity and Properties of Oxide Materials” within the Elite Network Bavaria and Bayer Material Science for financial support. The authors thank Prof. Dr. Jürgen Senker for providing the NMR equipment.

Literature

1. Degennes, P.G. *Soft Matter. Rev. Mod. Phys.* **64**, 645-648 (1992).
2. Mirkovic, T., Zacharia, N.S., Scholes, G.D. & Ozin, G.A. Nanolocomotion - Catalytic Nanomotors and Nanorotors. *Small* **6**, 159-167 (2010).
3. McNaughton, B.H., Agayan, R.R., Wang, J.X. & Kopelman, R. Physiochemical microparticle sensors based on nonlinear magnetic oscillations. *Sensor Actuat. B-Chem.* **121**, 330-340 (2007).

4. Behrend, C.J., Anker, J.N., McNaughton, B.H. & Kopelman, R. Microrheology with modulated optical nanoprobes (MOONs). *J. Magn. Magn. Mater.* **293**, 663-670 (2005).
5. Roh, K.H., Martin, D.C. & Lahann, J. Biphasic Janus particles with nanoscale anisotropy. *Nat. Mater.* **4**, 759-763 (2005).
6. Lattuada, M. & Hatton, T.A. Preparation and controlled self-assembly of janus magnetic nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12878-12889 (2007).
7. Nisisako, T. & Hatsuzawa, T. A microfluidic cross-flowing emulsion generator for producing biphasic droplets and anisotropically shaped polymer particles. *Microfluid. Nanofluid.* **9**, 427-437 (2010).
8. Kim, J.W., Lee, D., Shum, H.C. & Weitz, D.A. Colloid surfactants for emulsion stabilization. *Adv. Mater.* **20**, 3239-3245 (2008).
9. Perro, A., Reculosa, S., Ravaine, S., Bourgeat-Lami, E.B. & Duguet, E. Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **15**, 3745-3760 (2005).
10. Yang, S.M., Kim, S.H., Lim, J.M. & Yi, G.R. Synthesis and assembly of structured colloidal particles. *J. Mater. Chem.* **18**, 2177-2190 (2008).
11. Yu, H. *et al.* Dumbbell-like bifunctional Au-Fe₃O₄ nanoparticles. *Nano Lett.* **5**, 379-382 (2005).
12. Walther, A. & Müller, A.H.E. Janus particles. *Soft Matter* **4**, 663-668 (2008).
13. Lin, C.C., Liao, C.W., Chao, Y.C. & Kuo, C. Fabrication and characterization of asymmetric janus and ternary particles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 3185-3191 (2010).
14. Jang, S.G., Kim, S.H., Lee, S.Y., Jeong, W.C. & Yang, S.M. Facile synthesis of core-shell and Janus particles via 2-D dendritic growth of gold film. *J. Colloid Interface Sci.* **350**, 387-395 (2010).
15. Leroueil, P.R. *et al.* Nanoparticle interaction with biological membranes: Does nanotechnology present a janus face? *Acc. Chem. Res.* **40**, 335-342 (2007).
16. Uchida, M., Kang, S., Reichhardt, C., Harlen, K. & Douglas, T. The ferritin superfamily: Supramolecular templates for materials synthesis. *BBA - Gen. Subjects* **1800**, 834-845 (2010).
17. Zhang, Z., Tang, Z., Kotov, N.A. & Glotzer, S.C. Simulations and analysis of self-assembly of CdTe nanoparticles into wires and sheets. *Nano Lett.* **7**, 1670-1675 (2007).
18. Srivastava, S. *et al.* Light-Controlled Self-Assembly of Semiconductor Nanoparticles into Twisted Ribbons. *Science* **327**, 1355-1359 (2010).

19. Buesgen,T., Hirsemann,D., Nennemann,A., Deinlein,R. & Breu,J. Anorganische oberflächenaktive Partikel und Verfahren zu ihrer Herstellung. (DE102011003829), 1-17. (2011). Germany.
20. Neder,R.B. *et al.* Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data. *Clays Clay Miner.* **47**, 487-494 (1999).
21. Kogure,T., Elzea-Kogel,J., Johnston,C.T. & Bish,D.L. Stacking Disorder in A Sedimentary Kaolinite. *Clays Clay Miner.* **58**, 62-71 (2010).
22. Brady,P.V., Cygan,R.T. & Nagy,K.L. Molecular controls on kaolinite surface charge. *J. Colloid Interface Sci.* **183**, 356-364 (1996).
23. Spark,K.M., Wells,J.D. & Johnson,B.B. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. J. Soil Sci.* **46**, 633-640 (1995).
24. Breu,J. & Catlow,C.R.A. Chiral Recognition Among Tris(Diimine)-Metal Complexes .4. Atomistic Computer Modeling of A Monolayer of [Ru(Bpy)(3)](2+) Intercalated Into A Smectite Clay. *Inorg. Chem.* **34**, 4504-4510 (1995).
25. Hirsemann,D. *et al.* Covalent Grafting to μ -Hydroxy-Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study. *Chem. Mater.* **23**, 3152-3158 (2011).
26. Martin,S.T., Kesselman,J.M., Park,D.S., Lewis,N.S. & Hoffmann,M.R. Surface structures of 4-chlorocatechol adsorbed on titanium dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2535-2542 (1996).
27. Rodriguez,R., Blesa,M.A. & Regazzoni,A.E. Surface complexation at the TiO₂ (anatase) aqueous solution interface: Chemisorption of catechol. *J. Colloid Interface Sci.* **177**, 122-131 (1996).
8. Rasmussen,B. Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florencite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: A major sink for oceanic phosphorus. *Am. J. Sci.* **296**, 601-632 (1996).
29. Tabor,R.F., Morfa,A.J., Grieser,F., Chan,D.Y.C. & Dagastine,R.R. Effect of Gold Oxide in Measurements of Colloidal Force. *Langmuir* **27**, 6026-6030 (2011).
30. Giesbers,M., Kleijn,J.M. & Stuart,M.A.C. The electrical double layer on gold probed by electrokinetic and surface force measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **248**, 88-95 (2002).

Supporting information:**Large-scale, Low-cost Fabrication of Janus-type Emulsifiers by Selective Decoration of Natural Kaolinite Platelets**

Dunja Hirsemann, Sankaranarayanapillai Shylesh, Roger A. De Souza, Bashar Diar-Bakerly, Bernhard Biersack, David N. Mueller, Manfred Martin, Rainer Schobert, and Josef Breu*

Table of content

1. Experimental details
 - 1.1. Materials and methods
 - 1.2. Synthesis
2. SEM image of a typical kaolinite platelet (Figure S1)
3. Adsorption isotherm of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ on the tetrahedral side of kaolinite (Figure S2)
4. ^{31}P solid-state NMR measurements
5. EDX mapping
6. Additional mass images
7. Microscope image of the kaolinite stabilized water-in oil emulsion

1. Experimental details

1.1 Materials and methods

Well crystallized kaolinite was obtained from *Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG* (Hirschau, Germany). The kaolinite was further purified by removal of calcium- and magnesium-carbonates with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), followed by deferration via the dithionite-citrate-bicarbonate (DCB)-method, and by ozonisation. The particle size of the material was fractionated to $> 5\ \mu\text{m}$ by the *Atterberg* procedure. This material was used in all our experiments. The purity of the kaolinite was confirmed applying powder X-ray diffraction (PXRD), solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and mass spectrometry coupled to thermogravimetry (TG-MS) (not shown).

Melting points were determined with a Gallenkamp apparatus and are uncorrected. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer One FT-IR spectrophotometer. UV-VIS spectra of the catechol were recorded on a Shimadzu UV-160A photometer from solutions in methanol. Mass spectra were recorded using a Varian MAT 311A (EI). Elemental analyses were carried out with a Perkin-Elmer 2400 CHN elemental analyser. For column chromatography Merck silica gel 60 (230-400 mesh) was used. Technical organic solvents for column chromatography and recrystallization were distilled prior to use. THF was dried by distillation over Na, and DCM was dried by distillation over CaH_2 under an argon atmosphere. Solvents of analytical grade and the starting compounds were purchased from the usual sources and were used without further purification.

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded under conditions as indicated on a Bruker Avance 300 spectrometer. Chemical shifts (δ) are given in parts per million downfield from TMS as internal standard. The ^{31}P solid-state MAS spectra (Larmor frequency of 121.5 MHz) were recorded on a Bruker Avance II 300 spectrometer operating at 7.05 T with $\pi/2$ pulse (duration 2 μs) and a recycle times of 10 s in order to guarantee full T_1 -relaxation with a spinning frequency of 12500 Hz for. Samples were contained in standard 4-mm ZrO_2 rotors, which were mounted in standard double-resonance MAS probes (Bruker) and the signals are referenced with respect to 85% H_3PO_4 for ^{31}P .

Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) measurements were performed on a ToF-SIMS IV (IONTOF GmbH, Muester, Germany). A beam of 25 keV Ga^+

ions was used to produce secondary ions for analysis. The Ga^+ beam yielded a lateral resolution of $\approx 0.4 \mu\text{m}$ and unit mass resolution, and for analysis it was typically raster scanned, with a pixel raster of 256×256 pixels, over an area of $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Positive secondary ions were detected with a ToF cycle time of $70 \mu\text{s}$. Low-energy electrons ($< 20 \text{ eV}$) were used for charge compensation.

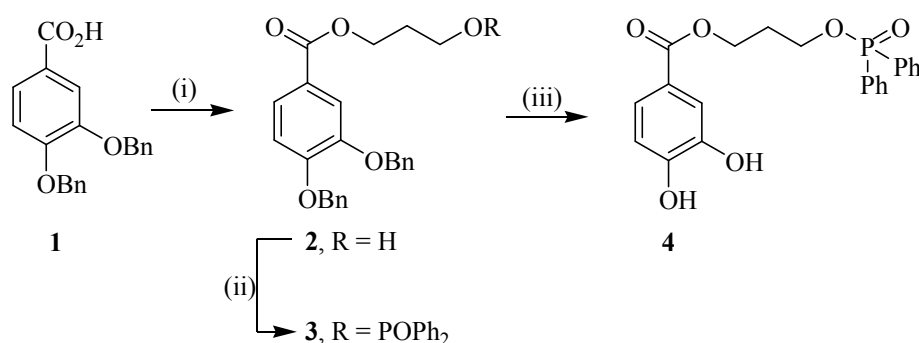
The UV- visible spectra of the adsorption isotherm were collected with a Varian spectrometer Cary 3 using a 1 cm quartz cuvette.

The EDX (energy dispersive X-ray) mapping was performed using a Jeol JSM 6400 equipped with a LaB_6 source. The sample was coated with carbon. The accelerating voltage was 20 kV.

The microscope pictures were performed on a Leica S8AP0 microscope.

1.2 Synthesis

1.2.1 Synthesis of the phosphorus catechol



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) SOCl_2 , $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$, Et_3N , THF/DCM, r.t., 5 h, 51%; (ii) Ph_2POCl , Et_3N , DCM, r.t., 3 h, 77%; (iii) H_2 (1 atm), Pd/C (5%), MeOH/dioxane, r.t., 5 h, 89%.

3-Hydroxypropyl-3,4-dibenzyoxybenzoate **2**

3,4-Bis(benzyloxy)benzoic acid **1** (3 g, 8.98 mmol) was dissolved in dry DCM/THF (5:1, 24 mL). SOCl_2 (4.27 g, 35.92 mmol) was added slowly, three drops of DMF were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 30 min. The solvent was evaporated, the residue dried in vacuum, redissolved in dry DCM (30 mL) and cooled down to 0°C . Et_3N (1.9 mL, 13.47 mmol) and a solution of 1,3-propanediol (1.37 g, 17.96 mmol) in dry DCM (20 mL) was added slowly with ice cooling and the reaction mixture was stirred at room

temperature for 5 h. The mixture was diluted with ethyl acetate (40 mL) and washed with water. The water phase was extracted with ethyl acetate and the combined organic phases were dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated in vacuum. The residue was purified by column chromatography (silica gel 60, ethyl acetate/*n*-hexane 2:1, v/v). Yield: 1.8 g (4.59 mmol, 51%); colorless solid; m.p. 82-83 °C; *R*_f = 0.19 (ethyl acetate/*n*-hexane, 1:2); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3278 (m) (OH), 2956 (w), 2858 (w) (CH₂), 1691 (s) cm⁻¹ (C=O); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ =3.5-3.7 (m, 2H; CH₂), 3.9-4.1 (m, 2H, CH₂), 4.2-4.4 (m, 2H; CH₂), 5.00 (d, ³*J*(H,H)=5.7 Hz, 4 H; CH₂), 6.79 (d, ³*J*(H,H)=8.2 Hz, 1 H; CH), 7.1-7.4 (m, 10 H; CH), 7.5-7.6 (m, 2 H; CH); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ =31.3, 58.3, 61.3, 70.1, 70.6, 112.6, 115.0, 122.5, 123.5, 126.7, 126.9, 127.3, 127.4, 127.9, 128.0, 128.5, 129.0, 136.1, 136.4, 147.8, 152.5, 165.9, 170.5; MS (70 eV): *m/z* (%): 392 (12) [M⁺], 301 (8) [M-C₇H₇]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺.

3-Diphenylphosphinyloxypropyl-3,4-dibenzoxybenzoate 3

Compound **2** (1.8 g, 4.59 mmol) was dissolved in dry DCM (10 mL) and cooled in an ice bath. Et₃N (0.96 mL, 6.89 mmol) and diphenylphosphinylchloride (0.97 mL, 5.52 mmol) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. After washing with water the aqueous phase was extracted with DCM and the combined organic phases were dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated in vacuum. The residue was purified by column chromatography (silica gel 60, ethyl acetate/*n*-hexane 4:1, v/v). Yield: 2.1 g (3.55 mmol, 77%); colorless solid; m.p. 90°C; *R*_f = 0.52 (ethyl acetate/*n*-hexane, 4:1); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2938 (w), 2900 (w), 2861 (w) (CH₂), 1701 (s) cm⁻¹ (C=O); ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS): δ =2.0-2.2 (m, 2 H; CH₂), 4.0-4.1 (m, 2 H; CH₂), 4.36 (t, ³*J*(H,H)=6 Hz, 2 H; CH₂), 5.15 (s, 2 H; CH₂), 5.24 (s, 2 H; CH₂), 7.13 (d, ³*J*(H,H)=8.5 Hz, 1 H; CH), 7.3-7.6 (m, 18 H; CH), 7.7-7.8 (m, 4 H; CH); ¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS): δ =29.3, 29.4, 60.9, 61.3, 61.4, 69.9, 70.2, 113.2, 114.6, 122.2, 123.4, 127.5, 127.8, 127.9, 128.4, 128.6, 128.8, 130.6, 131.1, 131.3, 132.2, 132.4, 136.6, 136.9, 147.7, 152.5, 165.2, 170.3; ³¹P NMR (121.5 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, H₃PO_{4 ext}): δ =30.1; MS (70 eV): *m/z* (%): 592 (17) [M⁺], 501 (9) [M-C₇H₇]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺.

3-Diphenylphosphinyloxypropyl-3,4-dihydroxybenzoate 4

Pd/C (5 %, 200 mg) and compound **3** (1.1 g, 1.86 mmol) were stirred in a mixture of dioxane (10 mL) and methanol (20 mL) under a H₂ atmosphere (1 atm) at room temperature for 5 h (TLC control). The black suspension was filtered, the colorless filtrate was concentrated and the oily residue dried in vacuum. Yield: 680 mg (1.65 mmol, 89%); colorless gum; R_f = 0.58 (ethyl acetate/*n*-hexane, 4:1); IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3060 (br) (OH), 2963 (w), 2854 (w) (CH₂), 1705 (s) cm⁻¹ (C=O); ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS): δ = 2.0-2.1 (m, 2 H; CH₂), 4.0-4.1 (m, 2 H; CH₂), 4.32 (t, ³*J*(H,H)=6.1 Hz, 2 H; CH₂), 6.74 (d, ³*J*(H,H)=8.1 Hz, 1 H; CH), 7.2-7.3 (m, 1 H, CH), 7.32 (s, 1 H; CH), 7.4-7.8 (m, 10 H; CH); ¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS): δ = 29.4, 29.5, 60.5, 61.4, 61.5, 115.2, 116.2, 120.3, 121.8, 128.7, 128.9, 130.6, 131.1, 131.3, 132.2, 132.4, 145.2, 150.8, 165.6; ³¹P NMR (121.5 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, H₃PO_{4 ext}): δ = 29.8; MS (70 eV): *m/z* (%): 411 (26) [M⁺], 217 (25) [PO₂Ph₂]⁺, 194 (100) [M-PO₂Ph₂]⁺.

1.2.2 Modification of the octahedral side

0.1 g (0.23 mmol) of the phosphorus catechol (synthesis see above) was dissolved in 30 mL of absolute ethanol. Afterwards, 0.4 g of kaolinite was slowly added to the flask and stirred for 15 h at 60 °C under inert atmosphere. The catecholate ligand functionalized kaolinite sample was collected by centrifugation, washed 10 times with 30 ml with ethanol and then dried under ambient conditions. Approximately 0.38 g of the catechol modified kaolinite sample was received after the reaction.

1.2.3 Modification of the tetrahedral side

0.30 g of kaolinite was suspended and stirred in 12 ml of a 0.005 M (0.06 mmol) aqueous [Ru(bpy)₃]²⁺ complex solution at room temperature for 1 h. This amount represents an offered amount of [Ru(bpy)₃]²⁺ of 40 mval/100g kaolinite. The mixture was then centrifuged, washed well with deionized water until the supernatant solution becomes colorless. The orange colored precipitate obtained after the washing treatment was dried under ambient conditions.

1.2.4 SIMS sample preparation

The twice modified sample was suspended in dionized water (~ 0.5 wt%) and one drop of the suspension was placed on a silicon wafer and gold-coated wafer, both were cleaned with the RCA. The water was slowly evaporated at room temperature over night. The gold-coated wafer was prepared by gold evaporation of a thin layer on a silicon wafer.

1.2.5 Preparation of the emulsions

1 g of kaolinite was suspended in 100 ml of a 0.01 molar hexylamine solution (BASF, Germany). After stirring the suspension for 2 hours at 50 °C the suspension was centrifuged and the modified kaolinite was washed 8 times with water. 2 wt% aqueous suspension of the hexylamine modified and pure kaolinite were prepared. 25 mL of each suspension was mixed with 20 mL of paraffin oil (Roth, Germany) for one hour at 60 °C. Afterwards the emulsions were homogenized with an Ultraturrax (IKA) at 15500 rpm for 3 minutes. The resulting emulsions were capped in a closed vessel and a picture was made after 48 hours.

2. SEM image of a typical kaolinite platelet

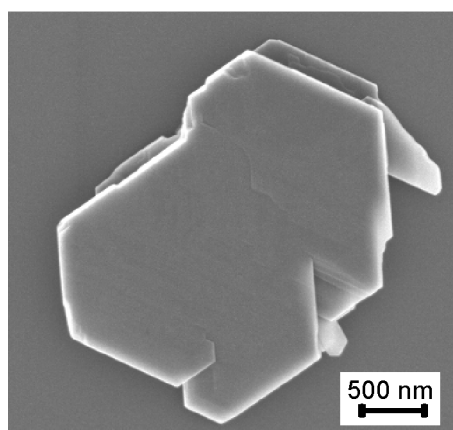


Figure S1. SEM image of a typical kaolinite platelet.

3. Adsorption isotherm of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ on the TS of kaolinite.

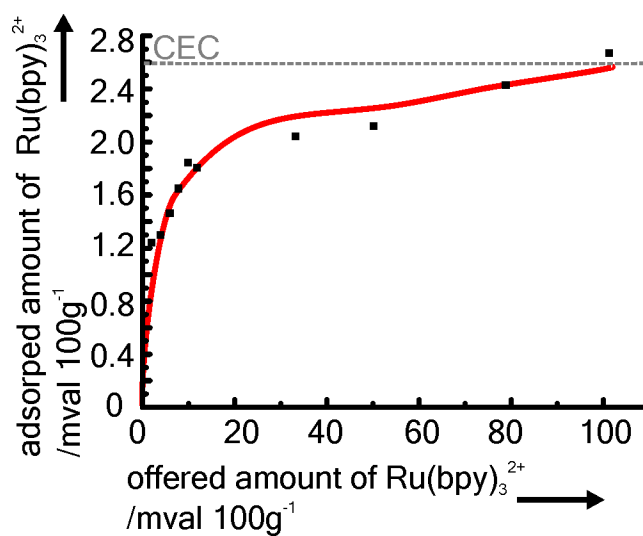


Figure S2. Adsorption isotherm of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ on the TS of kaolinite.

4. ^{31}P solid-state NMR measurements

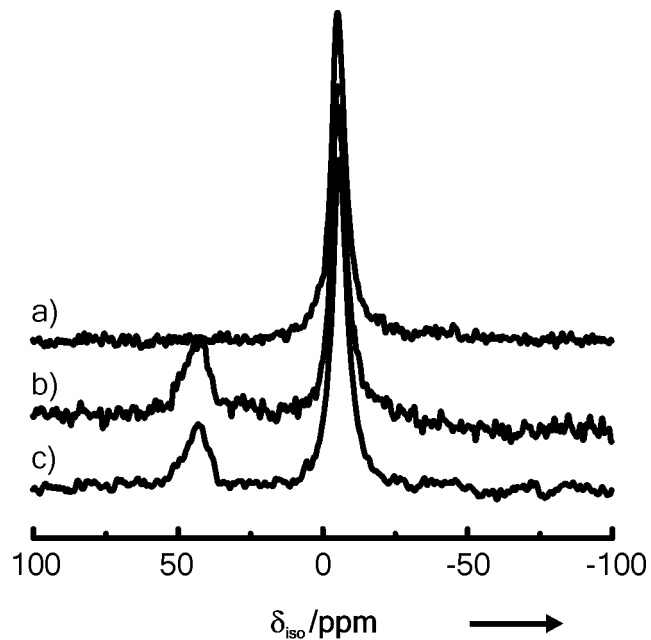


Figure S3. ^{31}P MAS solid-state NMR of the pristine kaolinite (a), of the octahedrally modified kaolinite (b) and of the octahedrally and tetrahedrally modified kaolinite (c).

Elementary analysis gives a P-content of the pristine kaolinite which is assumed to be only due to the impurity of ~ 0.12 w% by weight of the sample. Additionally the integrated values of the direct ^{31}P solid-state NMR measurement yield a gorceixite to phosphorus linker ratio of 3.1 to 1.

5. EDX mapping

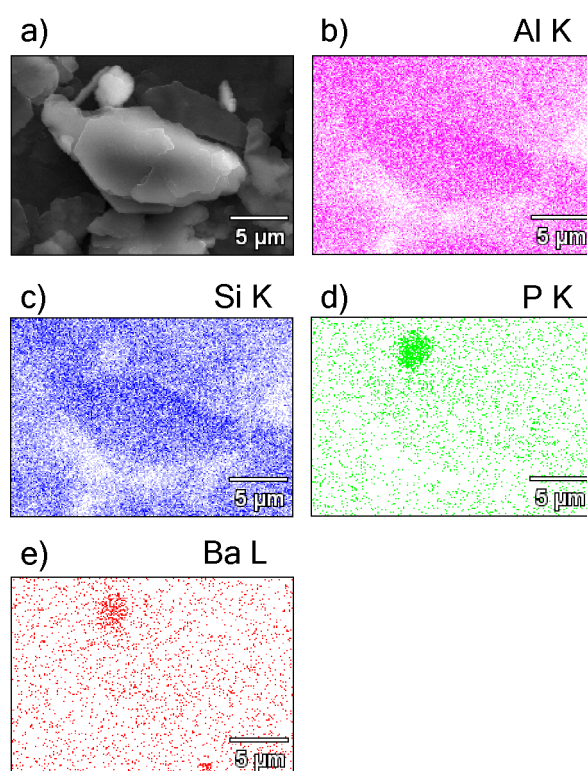


Figure S4. a) SEM image of the mapped sample, element mapping of kaolinite platelets and the gorceixite impurity: b) K line of Al, c) K line of Si, d) K line of phosphor, e) L line of barium.

The segregated gorceixite impurity $[\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6]$ is visible in the SEM image as a bright impurity. This impurity shows an increased content of barium and phosphorus and a drastically reduced amount of silicon in the EDX mapping, while on the kaolinite platelet itself no barium or phosphorus is detectable.

6. Additional SIMS images

The mass images presented in the paper and additional mass images recorded of the kaolinite platelets on the silicon wafer as well as on the gold wafer are summarized in Figure S5 and Figure S6.

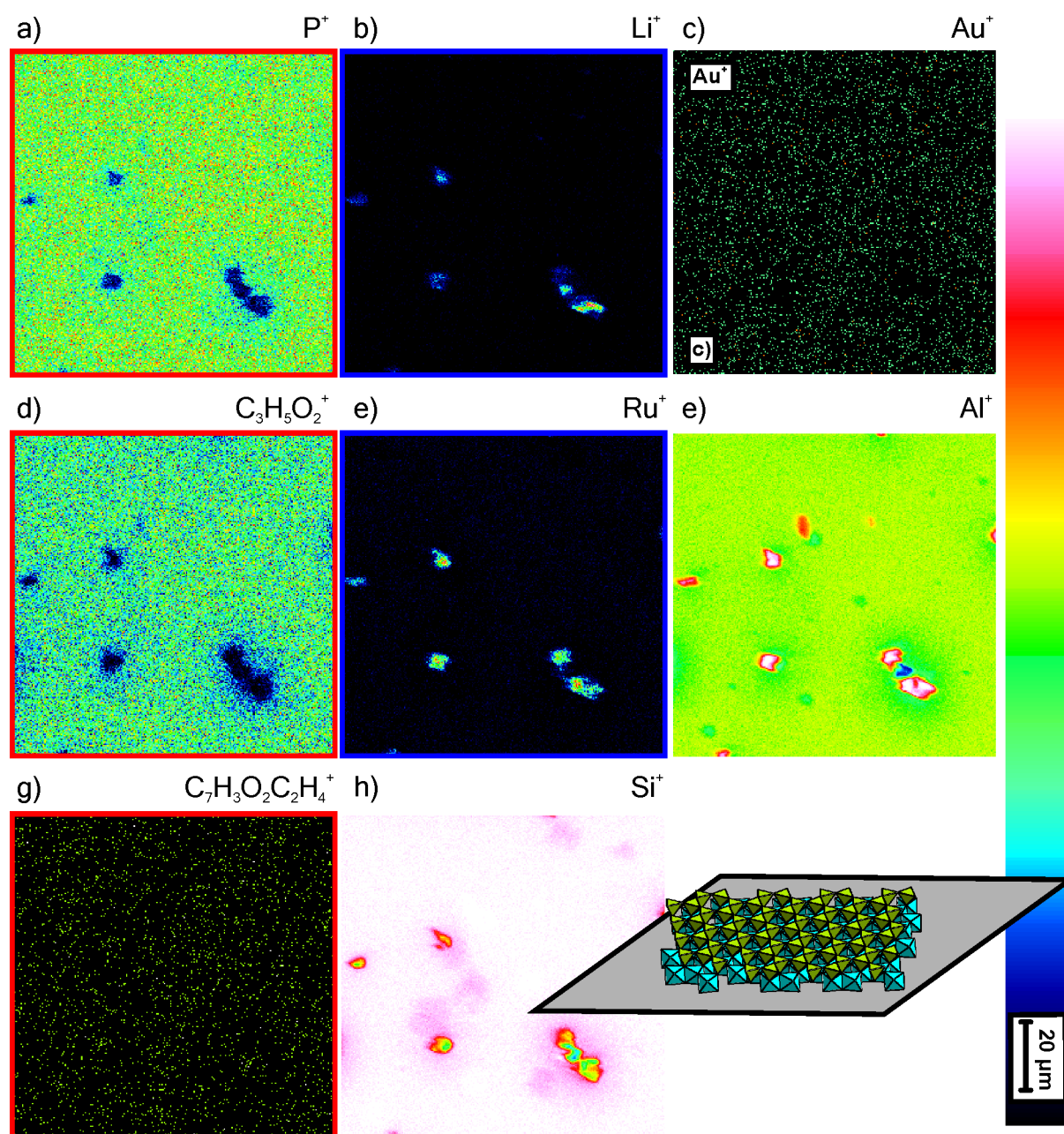


Figure S5. Secondary ion images acquired by ToF-SIMS on a silicon wafer: Secondary ion images of the catechol linker (octahedral side, red frame): a) phosphor ($m/z = 31$), d) $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 73$) and g) $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$ ($m/z = 147$), secondary ion images of the $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (tetrahedral side, blue frame): b) Li^+ ($m/z = 7$), Ru^+ ($m/z = 102$), identification of the position

of the kaolinite particles: c) gold ($m/z = 197$) (wafer material), f) Al^+ ($m/z = 27$) (kaolinite) h) Si^+ (kaolinite) ($m/z = 28$).

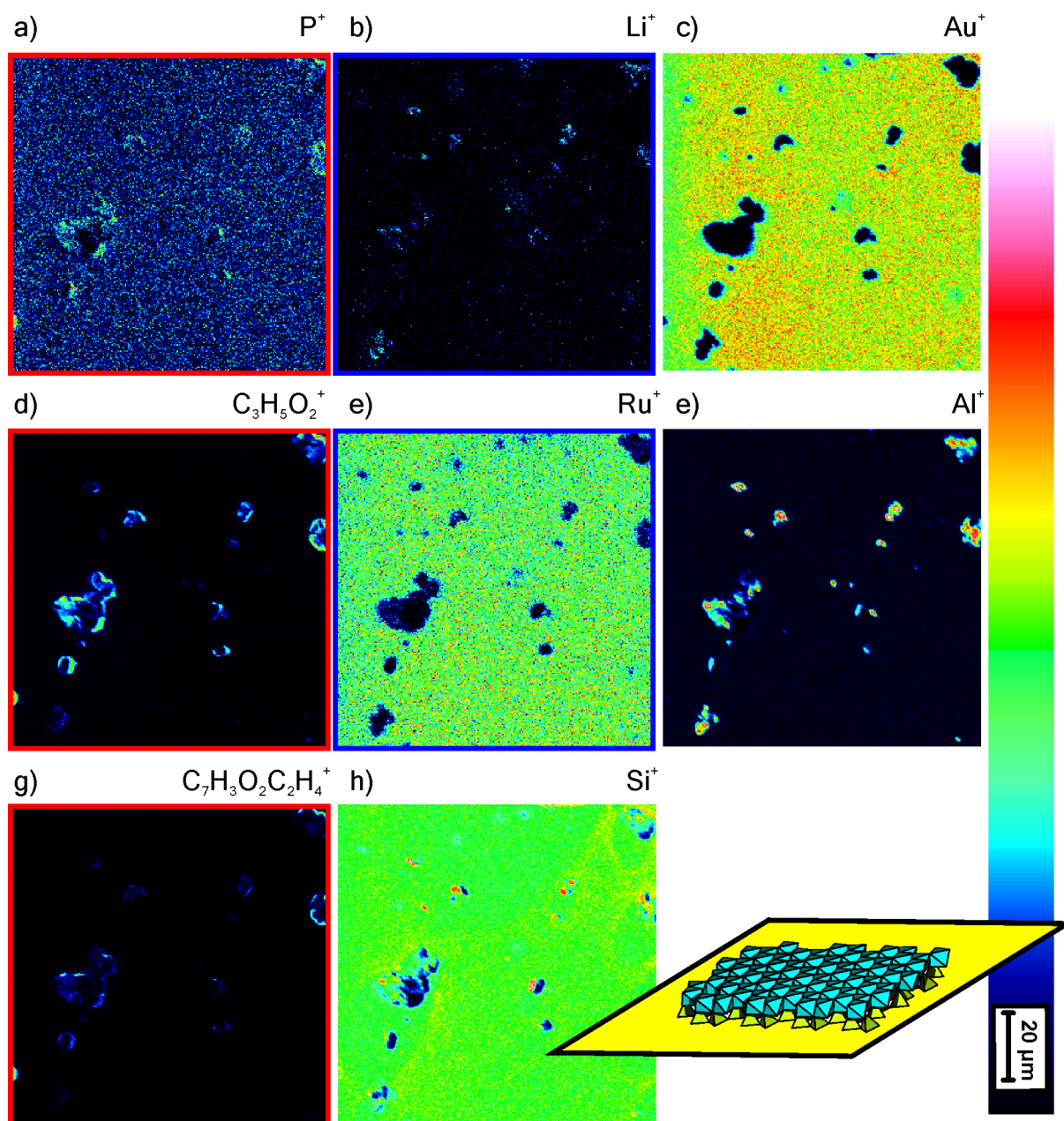


Figure S6. Mass fractions of the SIMS measurements on a gold coated silicon wafer: Secondary ion images of the catechol linker (octahedral side, red frame): a) phosphor ($m/z = 31$), d) $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 73$) and g) $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$ ($m/z = 147$), secondary ion images of the $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ (tetrahedral side, blue frame): b) Li^+ ($m/z = 7$), Ru^+ ($m/z = 102$), identification of the position of the kaolinite particles: c) gold ($m/z = 197$) (wafer material), f) Al^+ ($m/z = 27$) (kaolinite) h) Si^+ (kaolinite) ($m/z = 28$).

7. Microscope image of the kaolinite stabilized water-in oil emulsion

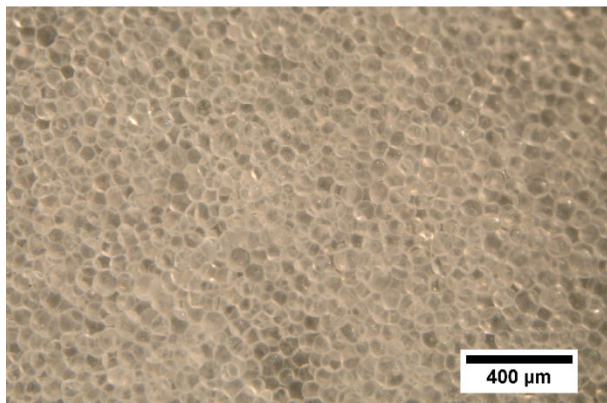


Figure S7. Microscope image of the kaolinite stabilized water-in-oil emulsion with a solid content of 2 % in weight.

5.3. Phasenvermittlung des Polymerblend PS-PMMA mittels modifiziertem Kaolinit

Kaolinite as compatibilizer in the polymer blend polystyrene-polymethylmethacrylat

to be submitted

Dunja Hirsemann¹, Stephan Weiss², Bernhard Biersack³, Jasmin Schmid¹, Axel Müller², Josef Breu^{1,*}

¹Lehrstuhl für anorganische Chemie 1, 95440 Bayreuth, Germany

²Lehrstuhl für Macromolekulare Chemie 2, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

³Lehrstuhl für organische Chemie 1, 95440 Bayreuth, Germany

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept wurde von mir erarbeitet. Die Synthese des Catechol-Monomers wurde nach meiner Idee von Dr. *Bernhard Biersack* synthetisiert und von mir copolymerisiert. Alle praktischen Arbeiten wurden gemeinsam von *Jasmin Schmid* (SHK) und mir durchgeführt. Die TGA Messungen wurden von *Stephan Weiss* durchgeführt. Alle anderen Messungen wurden von mir oder unter meiner Anleitung durchgeführt. *Stephan Weiss* und Prof. *Axel Müller* haben mich im Polymersektor beraten.

Die Publikation wurde von Prof. Josef Breu, Prof. Axel Müller und mir verfasst.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf 80%.

5.3.1. Kaolinite as Compatibilizer for Polystyrene-Poly(Methyl Methacrylate) Blends

Kaolinite as Compatibilizer for Polystyrene-Poly(Methyl Methacrylate) Blends

Dunja Hirsemann¹, Stephan Weiss², Bernhard Biersack³, Jasmin Schmid¹, Axel H.E. Müller², Josef Breu^{1,*}

¹ Inorganic Chemistry 1, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

² Macromolecular Chemistry 2, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

³ Organic Chemistry 1, Universitätstr. 30, 95440 Bayreuth, Germany

Email: Josef.breu@uni-bayreuth.de

Abstract

Janus particles are superior to ordinary Pickering emulsifiers. Wide spread industrial usage is however hampered by the restricted accessibility of these polar colloids. Whereas established synthesis protocols that allow for breaking the symmetry of colloid surfaces are laborious and expensive,[1-3] here we use Janus particles that are based on the ubiquitous layered silicate kaolinite. As a consequence of its crystal structure, the two opposing basal planes, the tetrahedral (TS) and the octahedral (OS) surface, are capped by distinct functional groups. We show that these chemically different basal surfaces allow for facile selective modification making them compatible with polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), respectively. The TS was selectively modified by simple cation exchange with poly((2-dimethylamino)ethyl methacrylate) polycations attached to a polystyrene block (PDPS)-cations, while on the OS PMMA chains were covalently anchored via statistically distributed catechol groups. Successful modification was proven by solid-state NMR, while TGA was performed to estimate the amount of polymer bound to both external basal surfaces of kaolinite. Moreover, the selective nature of the modification was proven indirectly by qualitatively comparing the sedimentation stability of suspensions of differently modified samples. These Janus particles with fine-tuned surface tension of the opposing hemispheres were tested as compatibilizers in solvent-cast films of PS-PMMA blend. The assembly of the Janus particles at the interfaces of the blend was monitored by SEM.

1. Introduction

In the last decades polymer blends have become technically important in the field of high performance polymers. Tailoring properties by blending homopolymers is simply economically more attractive than the synthesis of an appropriate new monomer/homopolymer.[4] Heterogeneous blends combine often the mechanical properties of homopolymers like the bulk module in an additive way and in some rare cases (PS/PPO) even in a synergistic way.[5,6] In any case, the mechanical properties critically depend on the microstructure of the blends and control of the metastable morphologies is therefore highly desirable.[7,8] In contrast, some for other properties like the strength and the toughness the interface is detrimental due to the incompatibility and the resulting high surface tension at the polymer-polymer interface of the blend.[9] Theses detrimental effects can at least partially be remedied by applying compatibilizer.[9,10]

Prominent examples of compatibilizers are di- or triblock polymers,[11,12] while solid particles have been explored as cheap alternatives.[13,14] Much similar to amphiphilic molecules and block polymers, Pickering particles with surface tensions intermediate between the two immiscible polymer phases are arranged at the interface.[15,16] Janus particles, polar colloids with chemically distinct hemispheres, combine the best of the two – amphiphiles and Pickering - worlds of compatibilizers. A perfect compatibility with both polymer phases can be achieved by tailoring the Janus character of the particles.[17] Ideally, with Janus particles whose hemispheres are comprised of the two polymers of the blend, a particle–polymer surface tension of zero will be achieved on both sides of the blend interface. A proof of concept of such tailor-made Janus particles in a polymer blend was previously delivered using triblock terpolymers.[18]

2:1-layered silicates, clays like laponite or montmorillonite, have been used for some time as compatibilizers.[13,19-24] The 2:1-structure is, however, symmetrical and the effect is purely of the Pickering type. In most of the studies, commercially available organophilized natural montmorillonites have been used.[19,20,23,25] Please note that the structure of these commercial bentones is still symmetrical and displays no Janus character. Thus the emulsion effect is purely of Pickering character. Furthermore, the simple modification of the clay with alkylammonium cations is insufficient to tune the surface tension to fall between the tensions of the two polymer phases. Consequently, the Pickering emulsification is far from optimum.

Contrary to these Pickering studies of symmetrical 2:1-layered silicates, in this paper we explore the emulsification power of layered silicates that are of genuine Janus character. These Janus particles are easily manufactured from a cheap, natural 1:1-layered silicate ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) kaolinite from an Amazone deposit.

Amazone kaolinite is a fine grained material with a comparatively small aspect ratio in the range of 15 and a lateral dimension smaller than $2\ \mu\text{m}$ (Figure 1, left).[26] The dioctahedral layered silicate consists of polar lamellae which are stacked in a polar mode by hydrogen bonds (Figure 1, centre). The lamellae are build up by a SiO_2 tetrahedral layer and a $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ octahedral layer (Figure 1, right). Since furthermore, usually no twinning has been observed,[27] the two opposing external basal planes of the kaolinite platelets consist of an $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ octahedral layer (octahedral surface, OS), which is capped by μ -hydroxyl groups at the external surface, and the other side is capped by a SiO_4 tetrahedral layer (tetrahedral surface, TS). Natural kaolinite, though formally neutral in charge, possesses a small cation exchange capacity (CEC) due to an isomorphous substitution in the tetrahedral layers, which can only be counterbalanced at the outer TS by hydrated cations[28] that render the surface hydrophilic. Although even pristine kaolinite displays a Janus character, the surface tension of the two unmodified external basal surfaces is similar. However, these different chemical basal planes can be addressed selectively as published previously.

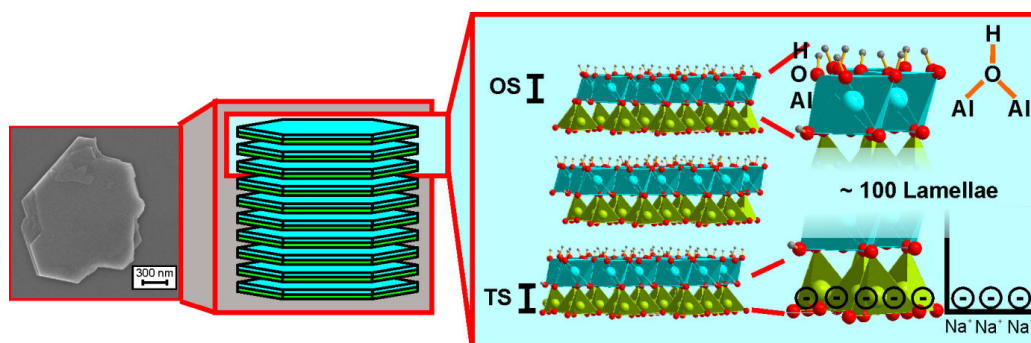


Figure 1. SEM top view image of a typical kaolinite platelet (left), schematic picture of kaolinite platelets (centre) and crystal structure of three kaolinite lamellae with the specific chemical functions at the basal TS and OS (right).

Here we show that these chemically different basal surfaces allow for facile selective modification making them compatible with polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), respectively. These Janus particles with fine-tuned surface tension of the opposing hemispheres were tested as compatibilizers in solvent-cast films of a PS-PMMA blend.

2. Experimental Details

2.1. Materials:

Kaolinite (Amazon 88/90) from Brazil was provided by *Vale International S.A.* (Saint-Prex, Switzerland). The mineral was size fractionated by a hydrocyclone but no dispersing agent and no sedimentation agent were added. The kaolinite was further purified by removal of calcium- and magnesium-carbonates with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), followed by deferration via the dithionite-citrate-bicarbonate (DCB)-method. Moreover ozonisation was applied for 2 hours to remove organic impurities. The particle size of the material was fractionated to $< 2 \mu\text{m}$ by the *Atterberg* procedure to remove traces of agglomerates. This material was used in all our experiments. The purity of the kaolinite was confirmed applying powder X-ray diffraction (PXRD), solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The PDPS was synthesized by anionic polymerization according to a literature procedure[29]. PMMA ($M_w=120,000 \text{ g/mol}$) and PS ($M_w=192,000 \text{ g/mol}$) were purchased from Sigma Aldrich and used without any further treatment. THF was dried by distillation over Na, and DCM was dried by distillation over CaH_2 under an argon atmosphere. Solvents of analytical grade and the starting compounds were purchased from the usual sources and were used without further purification.

2.2. Characterization methods

IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer One FT-IR spectrophotometer. Liquid NMR spectra were recorded under ambient conditions on a Bruker Avance 300 spectrometer. Chemical shifts (δ) are given in parts per million downfield from TMS as internal standard. The ^{13}C solid-state NMR measurements were performed on a Bruker Avance 2 spectrometer operating at 7.05 T with a resonance frequency ν_0 of 75.468 MHz under magic angle spinning condition ($\nu_{\text{rot}} = 10\text{kHz}$) via cross polarization. The ^{13}C spectra were referenced relative to TMS. Mass spectra were recorded using a Varian MAT 311A (EI). The scanning electron microscope (SEM) images were recorded with a field-emission LEO Gemini microscope 1530 (Zeiss) with an acceleration of 2 kV equipped with a field emission cathode. The films were mounted on a sample holder and sputtered with platinum. For column chromatography Merck silica gel 60 (230-400 mesh) was used.

The molecular weights and molecular weight distribution of the polymers were measured by gel permeation chromatography (GPC). Column set: 5 μm SDV gel, 10^2 , 10^3 , 10^4 , and 10^5 Å, 30 cm each (PSS, Mainz). Used detectors are refractive index (RI) and ultraviolet (UV) operated at 254 nm. Polystyrene standards (PSS, Mainz) with narrow molecular weight distribution were used for calibration of the column set, and THF and DMAc were used as eluents at a flow rate of 1 mL/min.

Thermogravimetric Analysis (TGA) was carried out using a Mettler Toledo TGA/SDTA 85 at a heating rate of 5 K/min between 30 and 700 °C under a nitrogen-flow of 60 mL/min. The typical sample weight was between 8 and 15 mg.

The stability measurements were performed in a LUMiFuge[®] 114 (LUM) with a variable rotation frequency of 300, 600, 900 rpm (rounds per minute) and different time intervals of 200 s, 300 s, and 900 s, respectively. Kaolinite suspensions (0.25 wt%) in THF and water were placed in tubes in horizontal positions on the disc of the LUMiFuge[®]. During the horizontal rotation of this disc the transparencies of the suspensions were measured in the area between the menisci and the sediment. The mean transparency of the whole area was determined. The transparency was measured in time intervals of 10 s while increasing rotation speed stepwise. High turbidity, even after applying centrifugal forces indicates a stable suspension.

2.3.Synthesis of the catechol-modified poly(methyl methacrylate) copolymer (PCM)

Compounds **1** and **2** were prepared following literature procedure (Scheme 1).[30]

3-Methacryloyloxypropyl-3,4-dibenzoxybenzoate 3

Compound **2** (2.11 g, 5.38 mmol) was dissolved in dry DCM (20 mL) and cooled in an ice bath. Et₃N (1.12 mL, 8.07 mmol) and methacryloyl chloride (626 μL , 6.47 mmol) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h. After washing with water the aqueous phase was extracted with DCM and the combined organic phases were dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated in vacuum. The residue was purified by column chromatography (silica gel 60, ethyl acetate/*n*-hexane 1:2, v/v). Yield: 1.64 g (3.57 mmol, 67%); colorless oil; R_f = 0.63 (ethyl acetate/*n*-hexane 1:2); ν_{max} (ATR)/cm⁻¹: 3032, 2963,

1711, 1636, 1599, 1510, 1454, 1427, 1380, 1321, 1266, 1204, 1163, 1130, 1104, 1038, 1006, 944, 815, 761, 734, 695; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.92 (3 H, s), 2.0-2.2 (2 H, m), 4.28 (2 H, t, 3J 6.3 Hz), 4.36 (2 H, t, 3J 6.3 Hz), 5.18 (2 H, s), 5.21 (2 H, s), 5.5-5.6 (1 H, m), 6.0-6.1 (1 H, m), 6.91 (1 H, d, 3J 9.0 Hz), 7.3-7.5 (10 H, m), 7.6-7.7 (2 H, m); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ 18.3, 28.2, 61.3, 61.4, 70.8, 71.2, 113.2, 115.6, 123.0, 124.0, 125.6, 127.1, 127.4, 127.9, 128.0, 128.5, 128.6, 128.9, 136.2, 136.5, 136.8, 148.3, 153.0, 166.1, 167.3; m/z (%) 461 (13) [M^+], 460 (47) [M^+], 369 (6), 317 (8), 225 (17), 181 (27), 127 (12), 91 (100).

Copolymer 4

Methyl methacrylate (1 mL, 9.30 mmol) and compound **3** (430 mg, 0.93 mmol) were dissolved in dry THF (20 mL) under argon atmosphere and a catalytic amount of AIBN (5 mg) was added to the reaction mixture, which was stirred under reflux for 5 h. The solution was poured into cyclohexane (100 mL) and the appearing colorless precipitate was collected and precipitated once more from an acetone/cyclohexane mixture. Yield: 580 mg; colorless solid; ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 2996, 2952, 1722, 1601, 1484, 1448, 1432, 1385, 1363, 1268, 1241, 1189, 1144, 989, 965, 911, 842, 761, 748, 698; ^1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): δ 0.8-1.0 (33 H, m), 1.8-2.0 (24 H, m), 3.61 (30 H, s), 4.1-4.2 (2 H, m), 4.3-4.4 (2 H, m), 5.2-5.3 (4 H, m), 7.1-7.7 (13 H, m).

Copolymer PCM 5

Compound **4** (580 mg) was dissolved in dioxane/methanol (40 mL, 1:1), flushed with argon and 10% Pd/C (80 mg) was added. The argon atmosphere was replaced by hydrogen gas and the reaction mixture was stirred at room temperature for 5 h. The suspension was filtered over celite and the filtrate was concentrated in vacuum. The oily residue was triturated with *n*-hexane and dried in vacuum. Yield: 500 mg; off-white solid; ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} : 3392, 2996, 2950, 1725, 1605, 1480, 1444, 1386, 1270, 1239, 1191, 1146, 1121, 988, 965, 889, 873, 842, 765, 750; ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 0.5-0.9 (33 H, m), 1.6-2.0 (24 H, m), 3.55 (30 H, s), 4.0-4.1 (2 H, m), 4.2-4.3 (2 H, m), 6.81 (1 H, d, 3J 7.9 Hz), 7.2-7.4 (2 H, m), 9.32 (1 H, s), 9.81 (1 H, s); ^{13}C NMR (75.5 MHz, DMSO- d_6): δ 16.1, 18.4, 27.5, 43.9, 51.6, 53.7, 60.8, 115.2, 116.3, 120.5, 121.8, 145.0, 150.4, 165.5, 176.2, 176.9, 177.3.

2.4. Conditions of the surface modification

2.4.1. Modification of OS

100 mg of PCM was dissolved in 20 ml dry THF under argon atmosphere in a Schlenk flask. 400 mg kaolinite were suspended in the PCM THF solution and stirred for 48 hour at 60 °C. After the reaction the kaolinite was washed ten times with THF to remove the excess of PCM and dried at 50 °C in the oven.

2.4.2. Modification of TS

5g PDPS were dissolved in a mixture of 160 mL THF and 840 mL water (pH~ 5.5, 3 drops acetic acid). This pH was chosen to guarantee a high degree of protonation of the DMAEMA block (~80%). 400 mg of the kaolinite was suspended in 20 ml of this PDPS solution. After 20 min of stirring a complete flocculation of the kaolinite was achieved and the suspension was washed ten times with THF to remove the excess of PDPS and dried at 50 °C in the oven.

2.4.3. Preparation of the polymer blend

PS and PMMA in the ratio of 3:7 were dissolved in THF. The polymer content of the solutions was 17 wt%. 100 mg of PDPS/PCM-kaolinite was suspended in 10 ml of the PS/PMMA solutions by stirring followed by 15 minutes of ultrasonication (VWR Ultrasonic Clear, max. power: 240W) at 40 °C. A film was cast by doctor-blading this solution on a PET foil from this solution. A slit of 200 µm was chosen during doctor-blading (2 cm/s, Baumer Electric) limiting final film thickness to 20 µm and thus assuring fast solvent evaporation. The film was examined by SEM.

3. Results and Discussion

As sketched in Figure 2, due to its polar crystal structure, the two opposing basal planes of kaolinite, TS and OS, are truncated by distinct functional groups and may selectively be modified by simple cation exchange with poly((2-dimethylamino)ethyl methacrylate)-*block*-polystyrene (PDPS) cations, and covalent grafting of poly(3-(2,3-dihydroxy-benzoyl-oxy)propyl methacrylate)-*stat*-(methyl methacrylate) (PCM) via catechol groups, respectively. The resulting Janus particles are tailored for compatibilizing PS-PMMA blends.

PCM is a statistical copolymer, while PDPS is a block copolymer (Figure 2). Consequently, both modifiers interact with the kaolinite basal planes in a different manner (Figure 2). PCM will form short loops on the OS. In contrast, the polystyrene block will arrange brush-like on the TS of the kaolinite.

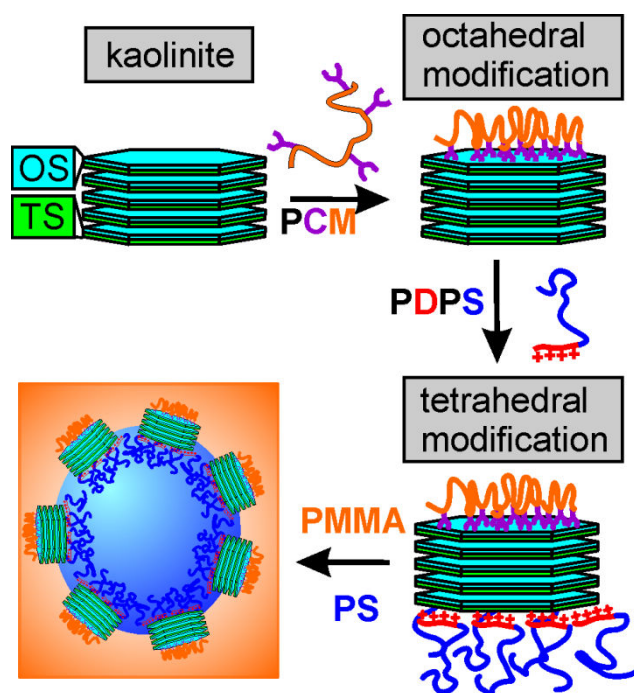


Figure 2. Schematic picture of the modification of kaolinite and the embedding of the modified Janus particle in a PS-PMMA blend.

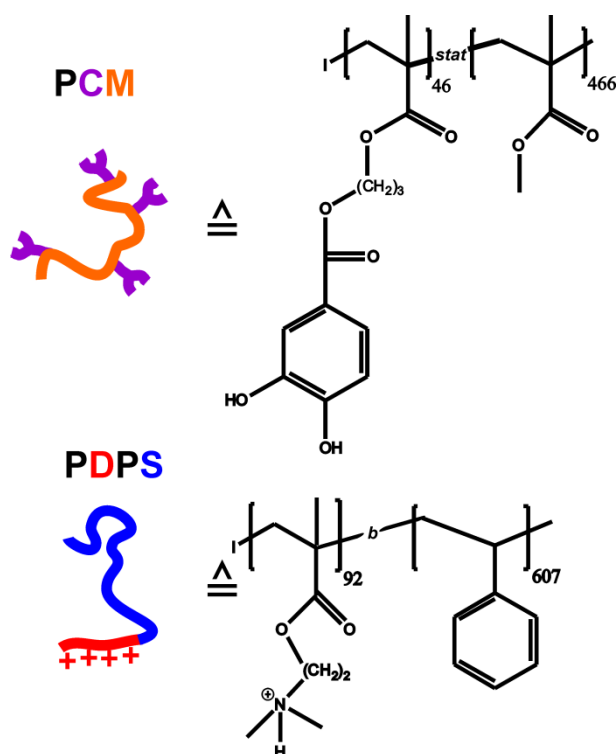
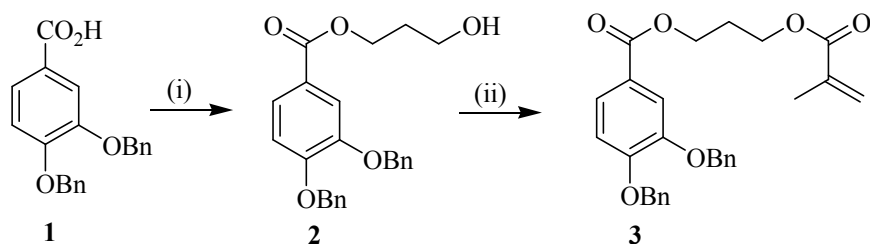


Figure 3. Structure of poly(3-(2,3-dihydroxybenzoyloxy)propyl methacrylate)-*stat*-(methyl methacrylate) (PCM) (top) and poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-*block*-polystyrene (PDPS) cations (bottom).

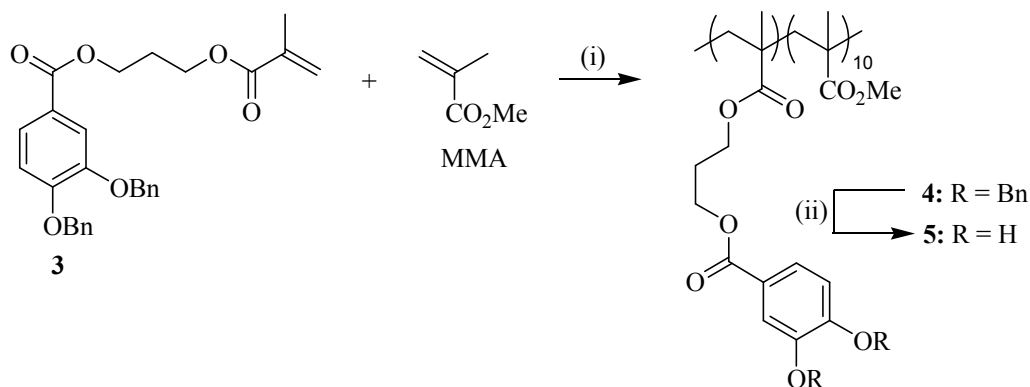
3.1.Synthesis of the catechol-modified poly(methyl methacrylate) copolymer (PCM)

Initially, a suitable catechol modified acrylate monomer was prepared for copolymerization with methyl methacrylate (MMA). 3-Hydroxypropylbenzoate **2** was obtained from 3,4-dibenzyloxybenzoic acid **1**.^[30] Reaction of **2** with methacryloyl chloride gave the mixed diester **3** (Scheme 1).



Scheme 1. Synthesis of the catechol monomer. Reagents and conditions: (i) SOCl_2 , $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$, Et_3N , THF / DCM, r.t., 5 h, 51%; (ii) $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$, Et_3N , DCM, r.t., 3 h, 67%.

Monomer **3** was copolymerized with a 10-fold excess of MMA by radical polymerization using AIBN as initiator giving copolymer **4**. ^1H NMR spectroscopy and integration of the proton signals of the copolymer **4** confirmed the applied ratio of 1:10 of monomer **3** and MMA in the copolymer. Subsequent catalytic hydrogenation removed the benzyl protecting groups from the copolymer **4** giving the catechol modified copolymer **5** (Scheme 2). Both FT-IR and ^1H NMR spectroscopy gave evidence for the free catechol moieties of the copolymers **5** and revealed new signals for the catechol hydroxy groups of the copolymer (**5**: $\nu_{\text{max}} = 3392 \text{ cm}^{-1}$; $\delta_{\text{H}} = 9.32, 9.81$). The synthesized copolymer has a number-average molecular weight $M_n = 59,800 \text{ g/mol}$ (based on PS calibration) with a PDI of 2.4.



Scheme 2. Synthesis of PCM. Reagents and conditions: (i) AIBN, THF, reflux, 5 h; (ii) H_2 , Pd/C (10%), MeOH / dioxane, r.t., 5 h.

3.2.Modification of the kaolinite basal planes

Successful surface modification of kaolinite with both polymeric modifiers was proven by IR (supplementary information), ^{13}C solid-state MAS (magic angle spinning) NMR, while TGA (thermogravimetric analysis) was performed to estimate the amount of polymer bound to both external basal surfaces of kaolinite. Moreover, the selective nature of the modification was confirmed indirectly by qualitatively comparing the sedimentation stability (as determined by LUMiFuge[®]) of suspensions of differently modified samples.

We used a natural fine-grained kaolinite with typical dimensions of the ideally hexagonal platelets that were $< 2\ \mu\text{m}$ in diameter and 70 nm in height. The specific surface area was approximately $4\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$, and about 80 % of this area could be attributed to the external basal surfaces. Nevertheless, the detection of monolayer coverage of the external surfaces required highly sensitive analytical methods, and the proof of the selective modification is inherently difficult. For instance, IR measurements (see supplementary information, Figures S1 – S3) of kaolinite showed a rather bad signal to noise ratio and unequivocal proof of the modification by IR can hardly be obtained.

3.2.1. ^{13}C solid-state NMR

^{13}C solid-state NMR spectra of kaolinite samples solely modified at the OS with PCM (Figure 4a, PCM-kaolinite) or solely modified with PDPS at the TS (Figure 4b, PDPS-kaolinite) as well as dually modified kaolinite (Figure 4c, PDPS/PCM-kaolinite) were recorded in order to demonstrate the modification.

The spectrum of the PCM-kaolinite (Figure 4a) featured a signal at 16.5 ppm indicating the presence of a CH_3 group of the MMA monomer. Moreover, the $-\text{OCH}_3$ group and the CH_2 polymer backbone of PCM could be identified at 44.8 ppm and at 51.5 ppm. Additionally, at 177.1 ppm a signal was detected which is caused by the $\text{C}=\text{O}$ group of the MMA ester function. The aromatic ring of the catechol function was hardly detectable at 127.1 ppm with small signal-to-noise ratio.

PDPS-kaolinite (Figure 4b) featured all the characteristic signals of the neat PDPS polymer. At 39.8 ppm and at 44.5 ppm the characteristic CH_2 backbone signals and CH_2 signals of the DMAEMA were recorded. At 127.1 ppm and 146.7 ppm the aromatic CH_1 groups of the styrene could be observed while only a very small signal caused by $\text{C}=\text{O}$ ester function of the DMAEMA block at 177.1 ppm was detected.

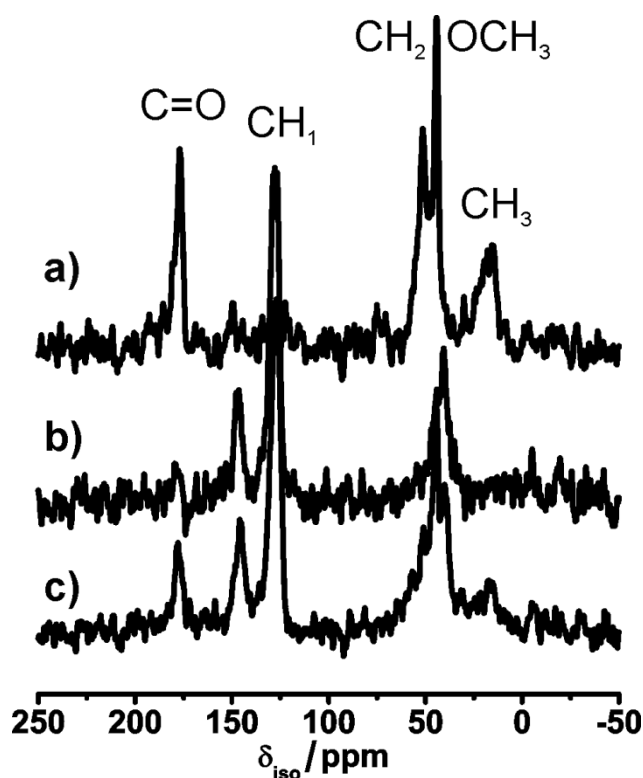


Figure 4 ^{13}C solid-state MAS NMR spectra of a) PCM-kaolinite b) PDPS-kaolinite and c) PCM/PDPS-kaolinite.

The spectrum of the PDPS/PCM-kaolinite (Figure 4c) represents an overlay of the specific signals of both modifiers indicating that a successful modification with both surface modifiers is feasible. The signals at 16.5 ppm, 51.5 ppm and 177.1 ppm are only or mainly caused by the modification with PCM while the signals at 39.8 ppm, 127.1 ppm and 146.7 ppm could only or mainly be assigned to PDPS. Please note that the low loading required very long measurement times (17 h). Therefore, cross-polarization measurement[31] was performed and quantification of signals by integration is impossible. However, the relative intensities of the different signals of each individual modifier (Figure 4a, b) do not change (Figure 4c) indicating that no significant structural changes of the polymer chains occur upon adsorption of the second modifier. This fact in turn would indicate that the adsorption of the two modifiers occurs in a spatially segregated mode as expected given the Janus character.

In summary, modification with PCM and PDPS can unequivocally be proven by ^{13}C solid-state NMR, however, due to the very low loading neither quantification nor determination of the ratio between PDPS and PCM can be achieved.

3.2.2. Thermogravimetric Analysis (TGA)

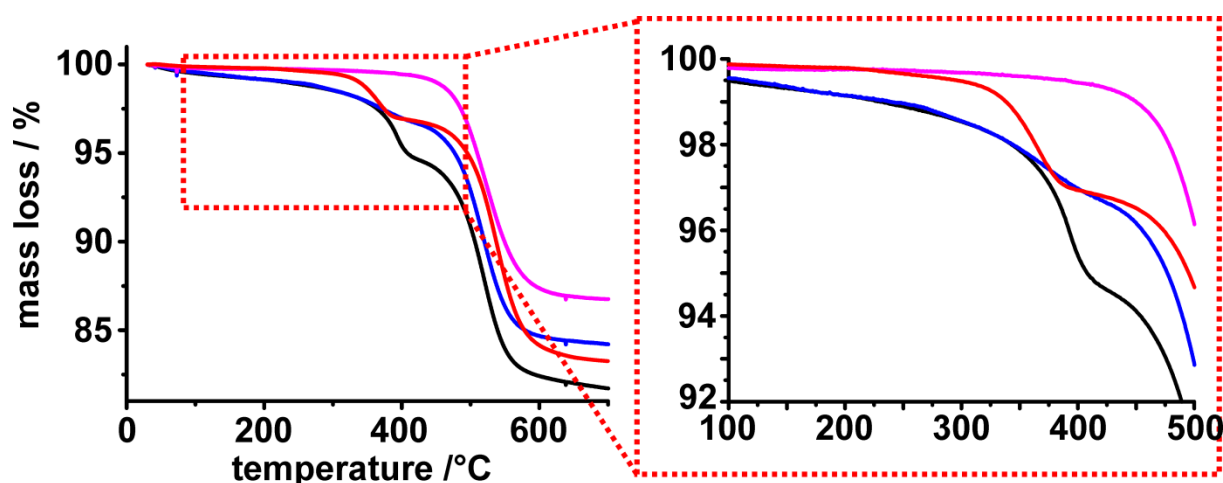


Figure 5. TGA of pristine kaolinite (pink), PCM-kaolinite (blue), PDPS-kaolinite (red) and PDPS/PCM-modified kaolinite (black).

Since quantification by NMR was impossible estimating the amount of polymer adsorbed was attempted by TGA. The TGA of pristine kaolinite (Figure 5, pink) features a dehydroxylation to metakaolinite above 410 °C[32] which is accompanied by a mass loss of approximately 13.0 wt%. At 410 °C the modifiers PDPS and PCM are, however, mainly removed as indicated by TGA experiments of mixtures of polymer with inert quartz (Figure S4). Below 410°C pristine kaolinite showed only a minute mass loss of about 0.3 %, probably due to physically adsorbed water which is expected to be completely removed by the surface modification. Consequently, the complete mass loss observed up to a temperature of 410°C may be attributed to the modifiers.

In the case of the PDPS-kaolinite (Figure 5, red) a one-step decomposition with a mass loss of 2.7 wt% starting at 275 °C was observed. The sharp decay may be attributed to the low PDI of PDPS (1.04). In contrast, due to a PDI of 2.4 of the modifier the PCM-kaolinite (Figure 5, blue) featured a comparatively slow mass loss of 2.7 wt% starting at about 100 °C. The similar mass loss for PDPS-kaolinite and PCM-kaolinite is of course just coincidental.

The PDPS/PCM-kaolinite (Figure 5, black) shows a mass loss of 5% in total, close to the sum of the weight losses of PDPS-kaolinite and PCM-kaolinite, indicating that the adsorption of the two modifiers does not influence each other. Moreover, the shape of the TGA-curve of

PDPS/PCM-kaolinite (Figure 5, black) resembles an overlay of PDPS-kaolinite and PCM-kaolinite signals.

The experimentally observed loading of PDPS-kaolinite may be compared to the loading expected from the CEC of the kaolinite which was around 2.0 mval/100g. Assuming charge neutrality and given that at a pH of ~5.5 approximately 80 % of the DMAEMA monomer units are protonated,[33] a weight content of the PDPS in the range of 2.1 wt% of the PDPS-kaolinite is expected, slightly less than the experimentally observed mass loss of 2.7 wt%. This difference might be caused either by a lower degree of protonation of adsorbed PDPS as compared to dissolved polycation or by a reloading of the surface.

3.2.3. Stability measurements

To verify the selective nature of the dual modification of PDPS/PCM-kaolinite indirectly, the stability of the suspension was compared with pristine kaolinite (Figure 6, pink), PCM-kaolinite (Figure 6, blue), and PDPS-kaolinite (Figure 6, red). Since the wettability of the samples differs significantly, the experiments were performed in water and in THF.

With pristine kaolinite both, TS and OS are highly hygroscopic and consequently suspensions in water were quite stable (Figure 6a, pink), while in THF the stability was very low (Figure 6b, pink).

In contrast, with PSPD-kaolinite (Figure 6a, red) the TS was rendered hydrophobic, while the OS remains hydrophilic. Finally, with PSPD/PCM-kaolinite the dual modification renders both, TS and OS highly hydrophobic (Figure 6a, black). The aqueous suspensions of both, PSPD-kaolinite and PSPD/PCM-kaolinite were very instable. The transparency values increase rapidly at early stages of the measurement for both suspensions indicating a high incompatibility between the solvent and the modified kaolinite particles. Apparently, modification of the TS plane makes the whole platelet so hydrophobic, that a ranking regarding the stability of these two suspensions in water, cannot be made because differences observed with these highly unstable suspensions are insignificant.

Surprisingly, in case of the OS-modified PCM-kaolinite (Figure 6a, blue) a high stability of the suspension in water can be achieved which is even comparable with the pristine kaolinite (Figure 6 a) pink, blue) despite the hydrophobization of the OS. Contrary to PSPD-kaolinite where the long PS-brushes extend into the solvent, the statistical copolymer PCM forms

comparatively short loops. Moreover, the hydrated inorganic cations residing at unmodified TS contribute to an efficient electrostatic stabilization of PCM-kaolinite in water. Alternatively, the stability of PCM-kaolinite might be explained by the formation of sandwich structures as depicted in (Figure 6a, blue framed inset). For such sandwich structures only the hydrophilic TS are exposed to the aqueous media. Such polymer-bridged sandwich structures would not be expected for PSPD-kaolinite because the long PS-brushes will hamper dimer-formation sterically.

In THF (Figure 6 b) both, the PCM-kaolinite (Figure 6 b, blue) as well as the PDPS-kaolinite (Figure 6 b, red), showed good stability which in turn is comparable to that of the dually modified PDPS/PCM-kaolinite (Figure 6 b, black). This suggests that even the short PCM loops at the OS were able to assure a good stability in THF and expectedly the longer chains perform do as well. Moreover, it would be expected that sandwich structures of PDPS- and PCM-kaolinite are formed (Figure 6 b, red and blue squares).

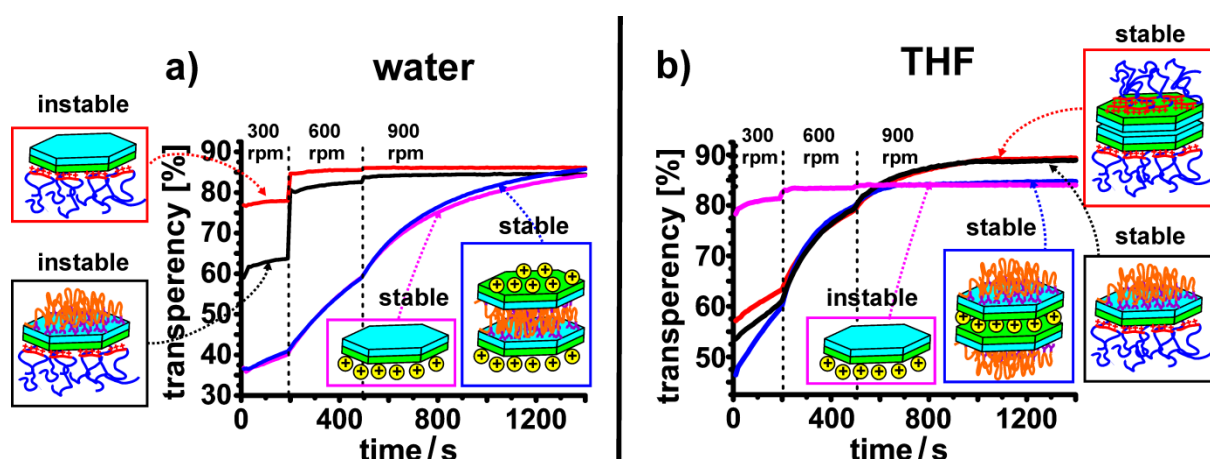


Figure 6. Integrated transparency of 0.25 wt% suspensions in a) water and b) THF of pristine kaolinite (pink), PCM-kaolinite (blue), PDPS-kaolinite (red) and PDPS/PCM-kaolinite (black) under time dependent centrifugal forces of 300 rpm, 600 rpm, and 900 rpm.

In summary, the observed stabilities in water- and THF-suspensions observed for the different kaolinite samples are in line with a specific modification of TS and OS by PDPS and PCM, respectively, and strongly support the Janus character of PDPS/PCM-kaolinite.

3.3. Compatibilization of a PS/PMMA blend

Dually modified PDPS/PCM-kaolinite, where the surface tensions of the opposing basal surfaces are fine-tuned to match PS and PMMA, respectively, was tested as compatibilizer in solvent-cast films of PS-PMMA blends. For comparison and to be able to estimate the effect of the Janus character in excess of the pure Pickering effect, additionally pure blends and blends with unmodified, pristine kaolinite were prepared. A PS/PMMA ratio of 3:7 (wt/wt) was chosen. The Flory-Huggins parameter for this blend is 0.041 at 20 °C[34] indicating its incompatibility.

The samples for scanning electron microscopy (SEM) were prepared by doctor-blading this solution on a PET foil. Unfortunately, in the SEM images (Figure 7) the contrast between PS and PMMA is low, however, the interfaces as well as the kaolinite particles appear slightly brighter and are clearly visible.

With pure blend films that contain no compatibilizer, phase segregation produces undisturbed perfect spheres. Since PS is the minority phase the small circular domains consist of PS (Figure 7a). On average these domains are 7 μm in diameter. In Figure 7a) a phase-in-phase segregation occurs due to the fast solvent evaporation during the doctor-blading which prevents the coalescence of these polymer phases. Apparently, the system is caught in this metastable state. Consequently, the sizes of the domains vary considerably from 100 nm up to 30 μm (Figure 7a) between different film samples and even within a single film gradients are observed due to the preparation method.

With pristine, unmodified kaolinite the Pickering effect is insufficient to completely assemble the particles at the interface of the domains (average size 15 μm). Clearly, kaolinite particles are visible in the segregated volume (Figure 7b).

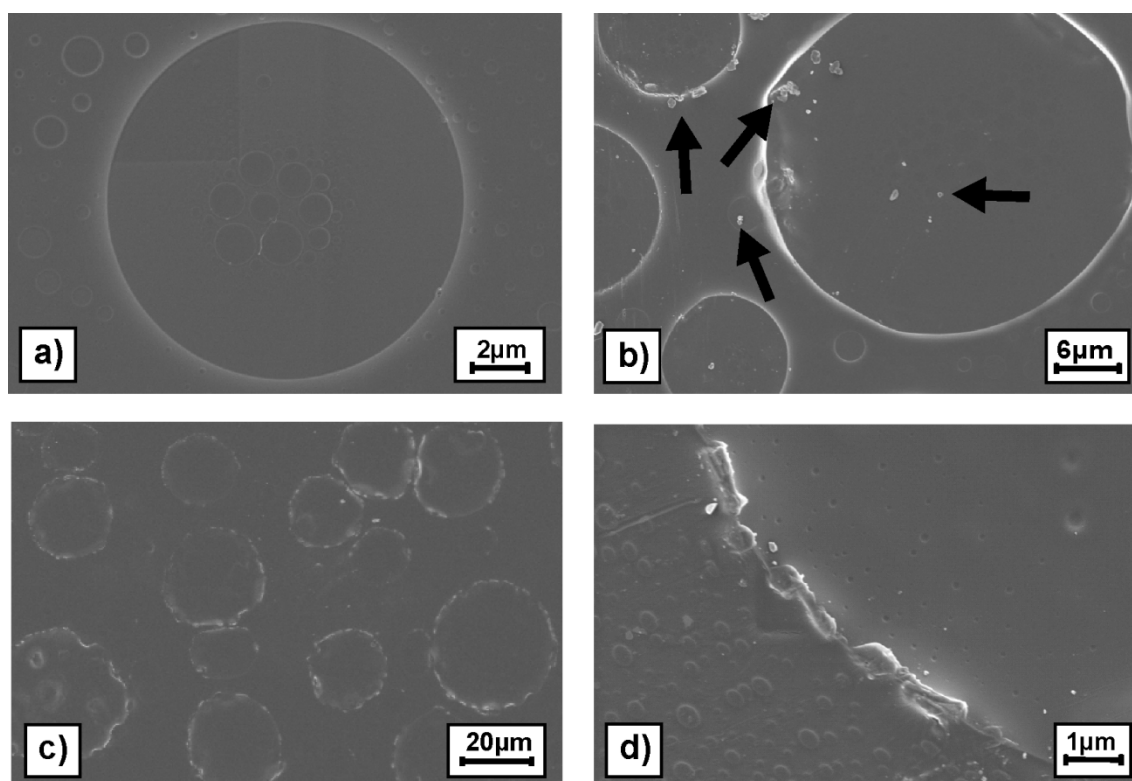


Figure 7. SEM images of 3:7 (wt/wt) PS/PMMA blend films. a) without additives, b) with pristine kaolinite, c) with PDPS/PCM-kaolinite, and d) magnification of c) at the interface. The fraction of the clay was 5wt%.

In contrast, in the film prepared with the Janus-type PDPS/PCM-kaolinite (Figure 7c, d) the kaolinite particles by large are assembled right at the interface between both polymer phases. Nearly a fully monolayer coverage of compatibilizer can be realized at the interface. Since the OS of the kaolinite platelet is modified by PMMA and the TS is grafted by PS, the surface tension of the kaolinite platelets in the blend interface should be very low. Therefore, the self assembly of the particles at the interface is energetically highly favored.

As a consequence, the PS domains are no longer spherical but appear polygonal (Figure 7c) and d)). The domains are between 15 μm and 40 μm in diameter. Taking an average lateral dimension of kaolinite (1 μm) and assuming a maximum angle between the platelets of 175°, domains are expected in a size range of at least 20 μm which is close to the experimental observation. The method of film preparation still leads to phase-in-phase segregation. Due to their size the kaolinite particles mainly arrange around the large PS domains which are in the μm range.

4. Conclusion

A synopsis of all experimental data presented confirms that the external basal planes of kaolinite platelets can be selectively addressed by PDPS and PCM. Janus-type PDPS/PCM-kaolinite platelets obtained by dual modification showed interfacial activity in a solvent-cast PS/PMMA blend film. Obviously, blend preparation via melt extrusion would be advantageous. Work in that direction is on the way.

While the presented work represents a proof of principle, the approach is, of course, highly modular and should allow for facile and affordable fine-tuning of appropriate compatibilizers for a broad range of blend systems.

The intrinsically polar structure of kaolinite serves as versatile core of these Janus platelets. Adjustment of the surface tensions of both basal planes can easily and selectively be tailored for each specific blend composition. Moreover, particle size distribution and morphology (aspect ratio) may be varied over a wide range by the choice of the kaolinite source. Furthermore, that concept is not restricted to kaolinite only but can be transferred to any other inorganic material which possesses a polar crystal structure and where opposing crystal faces are truncated by chemically different functional groups which pave the way to selective modification.

An additional advantageous of the concept should be an inherent reinforcement of the blend by the inorganic filler which, moreover, is concentrated at blend interfaces. This should create a synergistic effect stretching far beyond a pure Pickering effect and should boost the mechanical properties of the blend.

Acknowledgements: We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840), the Elite Study Program “Macromolecular Science”, as well as the International Graduate School “Structure, Reactivity and Properties of Oxide Materials” within the Elite Network Bavaria for financial support. The authors thank Prof. Dr. Jürgen Senker for providing the NMR equipment, Prof. Dr. F. Schacher for providing the PDPS sample, and Lena Geiling for performing the SEM measurements.

References

- [1.] Perro A, Reculosa S, Ravaine S, Bourgeat-Lami EB, Duguet E. *J Mater Chem* 2005;15(35-36):3745-3760.
- [2.] Yang SM, Kim SH, Lim JM, Yi GR. *J Mater Chem* 2008;18(19):2177-2190.
- [3.] Yu H, Chen M, Rice PM, Wang SX, White RL, Sun SH. *Nano Lett* 2005;5(2):379-382.
- [4.] Koning C, van Duin M, Pagnoulle C, Jerome R. *Progress in Polymer Science* 1998;23(4):707-757.
- [5.] Kleiner LW, Karasz FE, Macknight WJ. *Polym Eng Sci* 1979;19(7):519-524.
- [6.] Hara M, Sauer JA. *J Macromol Sci , Rev Macromol Chem Phys* 1998;C38(2):327-362.
- [7.] Ruckdäschel H, Rausch J, Sandler JKW, Altstädt V, Schmalz H, Müller AHE. *Polym Eng Sci* 2008;48(11):2111-2125.
- [8.] Paul DR, Barlow JW. *J Macromol Sci , Rev Macromol Chem Phys* 1980;C18(1):109-168.
- [9.] Barlow JW, Paul DR. *Polym Eng Sci* 1984;24(8):525-534.
- [10.] Brown HR, Char K, Deline VR, Green PF. *Macromolecules* 1993;26(16):4155-4163.
- [11.] Ruckdäschel H, Sandler JK, Altstädt V, Schmalz H, Abetz V, Müller AHE. *Polymer* 2007;48(9):2700-2719.
- [12.] Walther A, Müller AHE. *Soft Matter* 2008;4(4):663-668.
- [13.] Ray SS, Pouliot S, Bousmina M, Utracki LA. *Polymer* 2004;45(25):8403-8413.
- [14.] Khatua BB, Lee DJ, Kim HY, Kim JK. *Macromolecules* 2004;37(7):2454-2459.
- [15.] Binks BP, Lumsdon SO. *Langmuir* 2000;16(23):8622-8631.
- [16.] Binks BP. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2002;7(1-2):21-41.
- [17.] Degennes PG. *Rev Mod Phys* 1992;64(3):645-648.
- [18.] Walther A, Matussek K, Müller AHE. *ACS Nano* 2008;2(6):1167-1178.
- [19.] Ray SS, Bousmina M. *Macromol Rapid Commun* 2005;26(6):450-455.
- [20.] Chen GX, Kim HS, Kim ES, Yoon JS. *Polymer* 2005;46(25):11829-11836.
- [21.] Li YJ, Shimizu H. *Polymer* 2004;45(22):7381-7388.

- [22.] Wang Y, Zhang Q, Fu Q. *Macromol Rapid Commun* 2003;24(3):231-235.
- [23.] Chen GX, Yoon JS. *Polym Int* 2005;54(6):939-945.
- [24.] Si M, Araki T, Ade H, Kilcoyne ALD, Fisher R, Sokolov JC, Rafailovich MH. *Macromolecules* 2006;39(14):4793-4801.
- [25.] Li YJ, Shimizu H. *Macromol Rapid Commun* 2005;26(9):710-715.
- [26.] Neder RB, Burghammer M, Grasl T, Schulz H, Bram A, Fiedler S. *Clays Clay Miner* 1999;47(4):487-494.
- [27.] Kogure T, Elzea-Kogel J, Johnston CT, Bish DL. *Clays Clay Miner* 2010;58(1):62-71.
- [28.] Brady PV, Cygan RT, Nagy KL. *J Colloid Interface Sci* 1996;183(2):356-364.
- [29.] Schacher F, Ulbricht M, Müller AHE. *Adv Funct Mater* 2009;19(7):1040-1045.
- [30.] Wang WL, Chai SC, Ye QZ. *Bioorg Med Chem Lett* 2009;19(4):1080-1083.
- [31.] Levitt MH, Raleigh DP, Creuzet F, Griffin RG. *J Chem Phys* 1990;92(11):6347-6364.
- [32.] Rocha J, Klinowski J. *Angew Chem Int Ed* 1990;29(5):553-554.
- [33.] Plamper FA, Ruppel M, Schmalz A, Borisov O, Ballauff M, Müller AHE. *Macromolecules* 2007;40(23):8361-8366.
- [34.] Russell TP, Hjelm RP, Seeger PA. *Macromolecules* 1990;23(3):890-893.
- [35.] Johnston CT, Sposito G, Bocian DF, Birge RR. *J Phys Chem* 1984;88(24):5959-5964.
- [36.] Tighilt F, Gabouze N, Sam S, Belhousse S, Beldjilali K. *Surf Sci* 2007;601(18):4217-4221.

Supplementary information to the paper:

Kaolinite as Compatibilizer for Polystyrene-Poly(Methyl Methacrylate) Blends

By Dunja Hirsemann, Stephan Weiss, Bernhard Biersack, Jasmin Schmid, Axel H.E. Müller, and Josef Breu^{1,*}

IR spectra

The IR spectra of the PDPS-kaolinite, PCM-kaolinite and the PDPS/PCM-kaolinite were measured after synthesis.

In the IR spectrum of the PCM-kaolinite (Figure S1) the characteristic kaolinite bands between 3500 and 3575 cm^{-1} and below 1250 cm^{-1} are most dominant.[35] The fingerprint of the polymer overlaps with that of the kaolinite and is therefore not detectable. Nevertheless, four bands at 1730 cm^{-1} , 1589 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} and 1392 cm^{-1} were observable, but with very low intensities (Figure S1 (insert)). These bands were also present in the pristine PCM copolymer. The first band can be assigned to the ester function in the PCM (Figure 3, right). The signal at 1589 cm^{-1} might be due to the C=C in the aromatic ring of the catechol, while the one at 1441 cm^{-1} can be assigned to the O-CH₃ ester groups. The band at 1392 cm^{-1} is caused by CH₃ bending vibrations.[36] Consequently, a successful modification with PCM on kaolinite can be recorded.

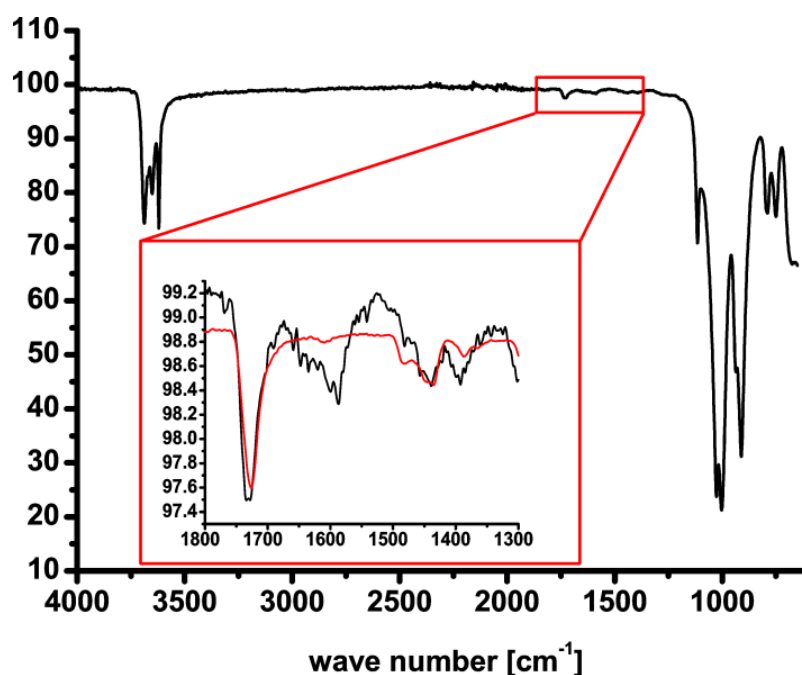


Figure S1. IR spectrum of the PCM modified kaolinite. In the insert the characteristic bands after the modification with PCM were shown. The red line is the normalized spectrum of the pristine PCM.

Beside the dominant kaolinite bands, in the IR spectrum (Figure S2) of the PDPS-kaolinite four characteristic bands at 1733 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹, 1494 cm⁻¹, 1454 cm⁻¹ were visible, again with very high transmission values (insert of Figure S2). These bands were also present in the IR spectrum of the pristine PDPS. The band at 1733 cm⁻¹ can be assigned to the strong C=O stretching vibration of the ester in the DMAEMA block. The other bands are caused by the aromatic C=C stretching bonds of the aromatic rings in the styrene. The C-H stretching vibrations between 2750 cm⁻¹ and 3000 cm⁻¹ of the polymer backbone are hardly detectable.

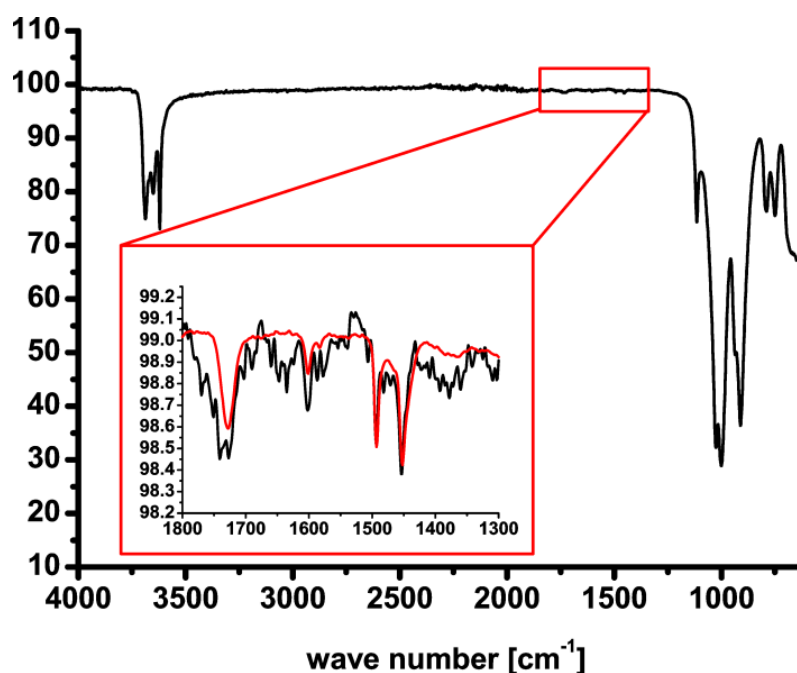


Figure S2. IR spectrum of the PDPS modified kaolinite. In the insert the characteristic bands after the modification with PDS are shown. The red line is the normalized spectrum of the pristine PDPS.

The IR of the PDPS/PCM-kaolinite (Figure S3) is hard to interpret since the signals of both modifiers overlap and the signal to noise of this sample is even worse than in Figure S1 and Figure S2. Three signals can be identified at 1492 cm^{-1} , 1452 cm^{-1} and 1733 cm^{-1} . Since both polymeric modifiers feature the ester function as most intensive band, a biunique assignment is impossible. The signal at 1452 cm^{-1} and 1492 cm^{-1} are most likely caused by the PDS modifier. Therefore, a proof of a PCM as well as a PDPS modification could not be stated, even if both modifications could be analyzed independently.

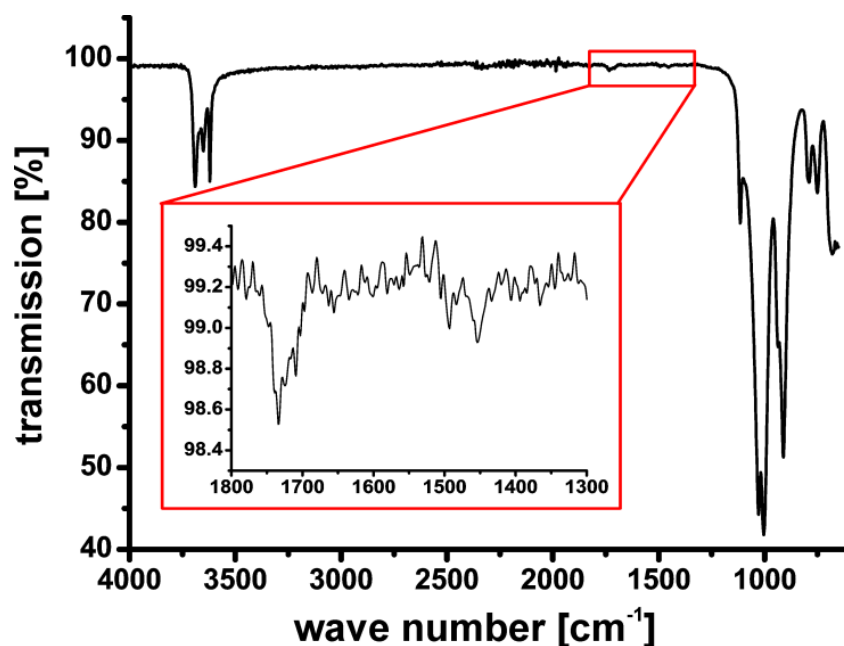


Figure S3. IR spectrum of the PCM and PDPS modified kaolinite. In the insert the characteristic bands after the modification are shown.

TGA of the PCM and PDPS modifiers

The two modifiers were mixed with silica. The wt % of the modifiers was chosen to be approximately in the range of the grafting density onto the kaolinite. The TGA (Figure S4) of the two modifiers PCM and PDPS indicate that above 410 °C (vertical line) the polymer is mainly removed. Consequently, the mass loss of the kaolinite does not overlay with the mass losses of the PCM and PDPS modifiers. Therefore, reasonable wt% of the modifiers grafted on the kaolinite can be evaluated by TGA.

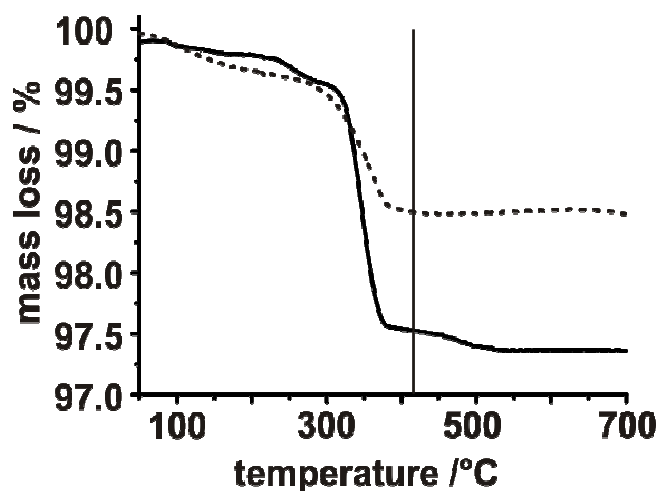


Figure S4. TGA of PCM (dotted line) and PDPS (solid line).

SEM images of a 4:6 blend

Besides the polymer composition of 3:7 PS/PMMA the ratio 4:6 was cast as a film. The resulting film with embedded modified kaolinite particles is shown in Figure S4a) and b). This film (Figure S4a) does not only provide spheres but also features disordered, large domains, which possess a high concentration of particles at the interface (Figure S4b). In contrast, the pure polymer film just features spheres. This effect of the irregular arrangement of the phases might be caused either by the changed polymer ratio or by an artifact of the doctor-blading process. Tough in this disorder arrangement of the polymer phases the kaolinite particles arrange at the interface with a high probability and possess a very good surface activity.

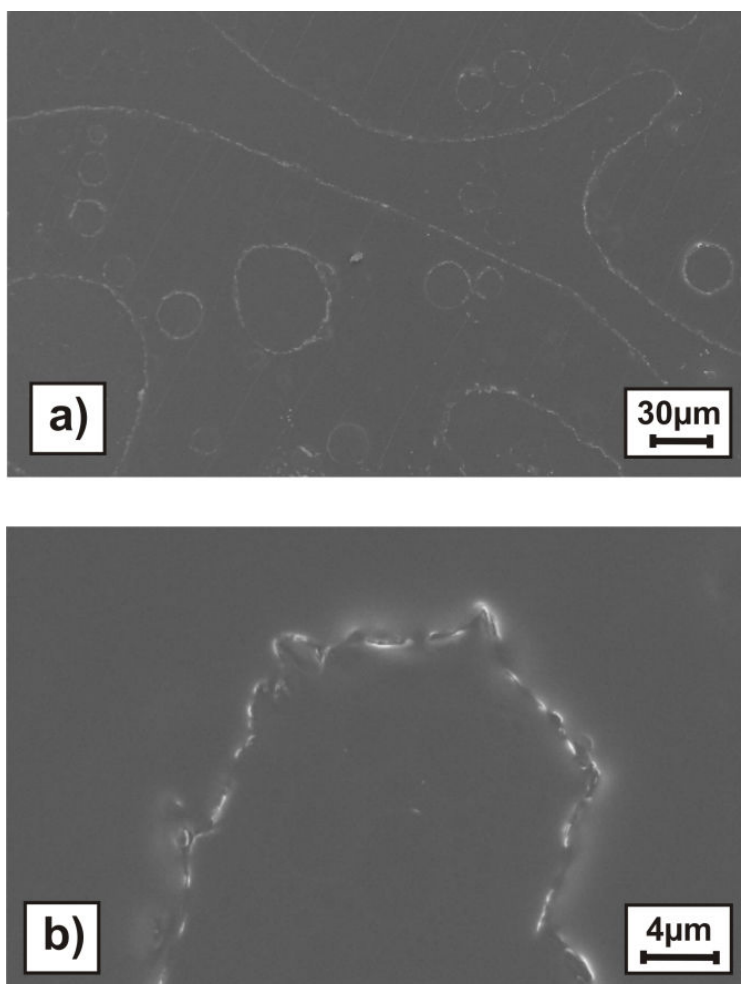


Figure S5 SEM images of a 4:6 (wt/wt) PS/PMMA blend film prepared with modified kaolinite (a). In the SEM image b) the amplification of the interface is shown. The weight fraction of the modified clay was 5 %.

6. Quellen

- [1] Vergil, *Aeneis*, 7, **19 A.D.**, pp. 601-615.
- [2] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael, M. Veyssie, *Europhys.Lett.* **1989**, 9 251-255.
- [3] P. G. Degennes, *Rev.Mod.Phys.* **1992**, 64 645-648.
- [4] A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2008**, 4 663-668.
- [5] M. Uchida, S. Kang, C. Reichhardt, K. Harlen, T. Douglas, *BBA - Gen.Subjects* **2010**, 1800 834-845.
- [6] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. H. Sun, *Nano Lett.* **2005**, 5 379-382.
- [7] Y. Q. Li, G. Zhang, A. V. Nurmikko, S. H. Sun, *Nano Lett.* **2005**, 5 1689-1692.
- [8] T. Teranishi, Y. Inoue, M. Nakaya, Y. Oumi, T. Sano, *J.Am.Chem.Soc.* **2004**, 126 9914-9915.
- [9] H. W. Gu, R. K. Zheng, X. X. Zhang, B. Xu, *J.Am.Chem.Soc.* **2004**, 126 5664-5665.
- [10] Y. Lu, H. Xiong, X. C. Jiang, Y. N. Xia, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125 12724-12725.
- [11] Z. S. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schluter, *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38 2370-2372.
- [12] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, *J.Chem.Soc.,PerkinTrans.1* **1993**, 1287-1297.
- [13] A. Walther, K. Matussek, A. H. E. Müller, *Acs Nano* **2008**, 2 1167-1178.
- [14] J. Z. Du, S. P. Armes, *Soft Matter* **2010**, 6 4851-4857.
- [15] M. Paulus, P. Degen, T. Brenner, S. Tiemeyer, B. Struth, M. Tolan, H. Rehage, *Langmuir* **2010**, 26 15945-15947.
- [16] S. G. Jang, S. H. Kim, S. Y. Lee, W. C. Jeong, S. M. Yang, *J.Colloid Interface Sci.* **2010**, 350 387-395.
- [17] L. Nagle, D. Fitzmaurice, *Adv.Mater.* **2003**, 15 933-935.
- [18] J. C. Love, B. D. Gates, D. B. Wolfe, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Nano Lett.* **2002**, 2 891-894.
- [19] B. B. Wang, B. Dong, B. Li, B. Zhao, C. Y. Li, *Polymer* **2010**, 51 4814-4822.
- [20] D. Dendukuri, P. S. Doyle, *Adv.Mater.* **2009**, 21 4071-4086.

-
- [21] S. Hwang, K. H. Roh, D. W. Lim, G. Y. Wang, C. Uher, J. Lahann, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2010**, *12* 11894-11899.
- [22] T. Nisisako, T. Hatsuzawa, *Microfluid.Nanofluid.* **2010**, *9* 427-437.
- [23] P. R. Leroueil, S. Y. Hong, A. Mecke, J. R. Baker, B. G. Orr, M. M. B. Holl, *Acc.Chem.Res.* **2007**, *40* 335-342.
- [24] S. E. Stiriba, H. Frey, R. Haag, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2002**, *41* 1329-1334.
- [25] T. Mirkovic, N. S. Zacharia, G. D. Scholes, G. A. Ozin, *Small* **2010**, *6* 159-167.
- [26] S. J. Ebbens, J. R. Howse, *Soft Matter* **2010**, *6* 726-738.
- [27] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Takizawa, *Adv.Mater.* **2006**, *18* 1152-1156.
- [28] B. P. Binks, W. G. Cho, P. D. I. Fletcher, D. N. Petsev, *Langmuir* **2000**, *16* 1025-1034.
- [29] B. P. Binks, *Curr.Opin.Colloid Interface Sci.* **2002**, *7* 21-41.
- [30] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* **2000**, *16* 8622-8631.
- [31] R. R. Tiwari, D. Paul, *Polymer* **2011**, *52* 1141-1154.
- [32] L. M. Robeson, *Polymer Blends - A Comprehensive Review*, 1 ed. (Ed.: L. M. Robeson) Carl Hanser Verlag, München **2007**, pp. 1-11.
- [33] L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser Verlag, München **1990**.
- [34] M. Si, T. Araki, H. Ade, A. L. D. Kilcoyne, R. Fisher, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, *Macromolecules* **2006**, *39* 4793-4801.
- [35] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki, *Polymer* **2004**, *45* 8403-8413.
- [36] Z. Martin, I. Jimenez, M. A. Gomez-Fatou, M. West, A. P. Hitchcock, *Macromolecules* **2011**, *44* 2179-2189.
- [37] Y. J. Li, H. Shimizu, *Polymer* **2004**, *45* 7381-7388.
- [38] B. B. Khatua, D. J. Lee, H. Y. Kim, J. K. Kim, *Macromolecules* **2004**, *37* 2454-2459.
- [39] Y. J. Li, H. Shimizu, *Macromol.Rapid Commun.* **2005**, *26* 710-715.
- [40] G. Lagaly, K. Beneke, *Colloid Polym.Sci.* **1991**, *269* 1198-1211.
- [41] K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone*, Darmstadt **1993**.
- [42] R. B. Neder, M. Burghammer, T. Grasl, H. Schulz, A. Bram, S. Fiedler, *Clays Clay Miner.* **1999**, *47* 487-494.

- [43] T. Kogure, J. Elzea-Kogel, C. T. Johnston, D. L. Bish, *Clays Clay Miner.* **2010**, 58 62-71.
- [44] T. Kogure, A. Inoue, *Amer.Mineral.* **2005**, 90 85-89.
- [45] A. Gualtieri, M. Bellotto, *Phys.Chem.Mineral.* **1998**, 25 442-452.
- [46] J. Rocha, J. Klinowski, *Chem.Communic.* **1991**, 582-584.
- [47] M. W. Moller, D. Hirsemann, F. Haarmann, J. Senker, J. Breu, *Chem.Mater.* **2010**, 22 186-196.
- [48] J. G. Thompson, C. Cuff, *Clays Clay Miner.* **1985**, 33 490-500.
- [49] K. Wada, *Amer.Mineral.* **1961**, 46 78-91.
- [50] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *J.Mater.Res.* **1998**, 13 930-934.
- [51] J. Tunney, C. Detellier, *Clays Clay Miner.* **1994**, 42 473-476.
- [52] J. J. Tunney, C. Detellier, *J.Mater.Chem.* **1996**, 6 1679-1685.
- [53] J. J. Tunney, C. Detellier, *Clays Clay Miner.* **1994**, 42 552-560.
- [54] J. J. Tunney, C. Detellier, *Chem.Mater.* **1993**, 5 747-748.
- [55] M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, *J.Colloid Interface Sci.* **2005**, 281 240-248.
- [56] P. V. Brady, R. T. Cygan, K. L. Nagy, *J.Colloid Interface Sci.* **1996**, 183 356-364.
- [57] B. K. Schroth, G. Sposito, *Clays Clay Miner.* **1997**, 45 85-91.
- [58] Z. H. Zhou, W. D. Gunter, *Clays Clay Miner.* **1992**, 40 365-368.
- [59] J. Ikhsan, B. B. Johnson, J. D. Wells, *J.Colloid Interface Sci.* **1999**, 217 403-410.
- [60] K. M. Spark, J. D. Wells, B. B. Johnson, *Eur.J.Soil Sci.* **1995**, 46 633-640.
- [61] B. J. Kirby, E. F. Hasselbrink, *Electrophoresis* **2004**, 25 187-202.
- [62] H. Ohshima, K. Furusawa, *Electrical Phenomena at interfaces - fundamentals, measurements, and applications*, 2 ed. (Eds.: H. Ohshima, K. Furusawa) Marcel Dekker, INC., New York **1998**, pp. 1-19.
- [63] Y. Yukselen, A. Kaya, *Water Air Soil Pollut.* **2003**, 145 155-168.
- [64] D. J. A. Williams, K. P. Williams, *J.Colloid Interface Sci.* **1978**, 65 79-87.
- [65] C. Ma, R. A. Eggleton, *Clays Clay Miner.* **1999**, 47 174-180.
- [66] T. Itagaki, K. Kuroda, *J.Mater.Chem.* **2003**, 13 1064-1068.
- [67] J. Murakami, T. Itagaki, K. Kuroda, *Solid State Ionics* **2004**, 172 279-282.

-
- [68] J. J. Tunney, C. Detellier, *Clays Clay Miner.* **1994**, 42 552-560.
- [69] M. Inoue, Y. Kondo, T. Inui, *Inorg.Chem.* **1988**, 27 215-221.
- [70] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* **1991**, 3331-3336.
- [71] R. Rodriguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J.Colloid Interface Sci.* **1996**, 177 122-131.
- [72] L. Frydman, J. S. Harwood, *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, 117 5367-5368.
- [73] A. Medek, L. Frydman, *J.Braz.Chem.Soc.* **1999**, 10 263-277.
- [74] A. Jerschow, R. Kumar, *J.Magn.Reson.* **2003**, 160 59-64.
- [75] S. P. Brown, S. J. Heyes, S. Wimperis, *J.Magn.Reson., Ser.A* **1996**, 119 280-284.
- [76] P. K. Madhu, M. H. Levitt, *J.Magn.Reson.* **2002**, 155 150-155.
- [77] P. P. Man, *Phys.Rev.B* **1998**, 58 2764-2782.
- [78] A. P. M. Kentgens, *Geoderma* **1997**, 80 271-306.
- [79] T. Gullion, A. J. Vega, *Prog.Nucl.Magn.Reson.Spectrosc.* **2005**, 47 123-136.
- [80] A. Goldbourt, S. Vega, T. Gullion, A. J. Vega, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125 11194-11195.
- [81] M. Bak, J. T. Rasmussen, N. C. Nielsen, *J.Magn.Reson.* **2000**, 147 296-330.

7. Publikationsliste

7.1. Publikationen

- Ahnfeldt, T., Gunzelmann, D., Loiseau, T., Hirsemann, D., Senker, J., Ferey, G., Stock, N.
Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology.
Inorganic Chemistry, **2009**, 48, 3057-3064.
- Möller, M.W., Hirsemann, D., Haarmann, F., Senker, J., Breu, J.
Facile Scalable Synthesis of Rectorites.
Chemistry of Materials, **2010**, 22, 186-196.
- Stöcker, M., Seyfarth, L., Hirsemann, D., Senker, J., Breu, J.
Microporous PILCs - Synthesis, pillaring mechanism and selective cation exchange.
Applied Clay Science, **2010**, 146-153.
- Hirsemann, D.; Köster, T. K.-J.; Wack, J.; van Wüllen, L.; Breu, J.; Senker, J.
Covalent Grafting to μ -Hydroxy-Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study.
Chemistry of Materials, **2011**, 23, 3152-3158.
- Hirsemann, D.; Shylesh, S.; deSouza, R.; Diar-Bakerly, B.; Biersack, B.; Müller, D.N.; Martin, M.; Schobert, R.; Breu, J.
Large-scale, Low-cost Fabrication of Janus-type Emulsifiers by Selective Decoration of Natural Kaolinite Platelets
Angewandte Chemie International Edition, **2012**, 124, 1376-1380
- Hirsemann, D.; Weiss, S.; Biersack, B.; Schmidt, J.; Mueller, A.E.H.; Breu, J.
Kaolinite as compatibilizer in the polymer blend polystyrene-poly(methyl methacrylate)
To be submitted

7.2. Patente

- Anmeldung beim Patentamt am 9. Februar 2011:
Buesgen, T., Hirsemann, D., Nennemann, A., Deinlein, R. & Breu, J.
Anmeldenummer: **DE102011003829**
Anorganische oberflächenaktive Partikel und Verfahren zu ihrer Herstellung

7.3. Vorträge und Posterbeiträge

- Möller, M.W.; Hirsemann D.; Breu J. *Spontaneous Formation of Regularity Interstratified Synthetic Fluorohectorite*. 14th International Clay Conference, Castellaneta Marina (Italien), **2009**.
- Lieb A.; Hirsemann D.; Senker J.; Weller M.T. *Determination of the Hydrogen Positions in the New Barium Boroarsenate $Ba[B_2As_2O_8(OH)_2]$ -by Combined Single Crystal X-ray / Powder Neutron and Solid State NMR Investigations* Eingereicht für 15. GDCH-Vortragstagung Festkörperchemie, Berlin, **2010**.
- Hirsemann D.; Breu J.; Senker J. *Solid-State NMR Studies on Ethylene Glycol Intercalated Kaolinite* SEA-CSSJ-CMS Trilateral Meeting on Clays, Sevilla (Spanien) **2010**. (Vortrag)
- Hirsemann D.; Köster T.; van Wullen L.; Breu J.; Senker J.; *Solid-State NMR on Ethylene Glycol Modified Kaolinite* 3rd EuChems Chemistry Congress, Nürnberg **2010**.
- Hirsemann D.; Breu J.; Senker J. *Covalent Grafting to μ -Hydroxy Capped Surfaces? A Kaolinite Case Study* 16th International Symposium on Intercalation Compounds, Sec-Ustupky (Tschechien) **2011**.
- Hirsemann D.; Shylesh S.; deSouza R.; Diar-Bakerly B.; Biersack B.; Martin M.; Schobert R.; Breu J. *Large-scale, Low-cost Fabrication of Janus-type Emulsifiers by Selective Decoration of Natural Kaolinite Platelets* 11th Bayreuther Polymer Symposium, Bayreuth **2011**.

8. Danksagung

Zunächst möchte ich meinem ersten Doktorvater Prof. Dr. Josef Breu danken für die Bereitstellung des interessanten Themengebietes und die gute Betreuung. Ich möchte mich besonders für die Möglichkeit bedanken, mich nach Herzenslust wissenschaftlich entfalten zu können, für das mir entgegengesetzte Vertrauen und die wahnsinnig guten Forschungsmöglichkeiten. Von Herzen danken möchte ich ebenfalls meinem zweiten Doktorvater Prof. Dr. Jürgen Senker für alle hilfreichen Diskussionen, guten Tipps und für die Möglichkeit über viel NMR Messzeit verfügen zu können, im Rahmen der Ausnahmeregelung „Kind der Mitte“. Ich bin sehr dankbar, von zwei, wenn auch sehr unterschiedlichen Persönlichkeiten, die ich beide sehr in mein Herz geschlossen habe, lernen zu dürfen.

Desweiteren möchte ich Prof. Dr. Bruno Lanson für die lehrreiche Zeit und die freundliche Aufnahme in Grenoble danken. Mein besonderer Dank gilt Dr. Roger deSouza für alle SIMS Messungen und für die Möglichkeit ihm in Aachen über die Schulter zu sehen zu dürfen. Desweiteren danke ich Prof. Dr. Leo van Wüllen und Dr. Thomas Köster für die Unterstützung bei den NMR Messungen in Münster. Ganz besonders möchte ich Dr. Bernhard Biersack für die Synthesen im Bereich der organischen Chemie danken, das hat mir sehr viel Zeit und Nerven erspart. Desweiteren möchte ich Stephan Weiss (MC2) und Dr. Thomas Büsgen von Bayer MaterialScience für die gute Kooperation danken.

Außerdem möchte ich den technischen Angestellten des Lehrstuhls ACI, Bernd Putz, Sonja Lutschinger, Dieter Will und im Besonderen Lena Geiling und Beate Bojer für die zahlreichen Messungen danken. Ich danke den Sekretärinnen Petra Seidler und Iris Raithel für zahlreiche Dienstreiseabrechnungen und vieles mehr. Ihr wart mir alle wirklich eine große Hilfe.

Eine große Unterstützung waren auch alle Praktikanten und Hiwis, die jemals bei mir Dienst getan haben, wobei hier besonders meine Langzeitpraktikanten Ramona Deinlein und Jasmin Schmidt zu nennen sind. Danke, ohne euch hätte ich das nie geschafft!

Für die Unterstützung am NMR möchte ich mich bei Lena Seyfarth und Daniel Gunzelmann bedanken. Desweiteren danke ich Julia Wack, Johannes Wittmann und Kilian Bärwinkel für alle hilfreichen Tipps im Bezug auf Simulationen und Rechnungen am Computer. Ich danke desweiteren Thomas „Lumpi“ Lunkenbein für alle REM/TEM Messungen.

Neben allen wissenschaftlichen Belangen will ich dem gesamten Lehrstuhl danken, der in der Zeit, in der ich hier arbeiten durfte, für eine angenehme Atmosphäre gesorgt hat und mir die Anorganische Chemie I zu meinem zu Hause gemacht hat. Ich habe mich hier einfach so wohl gefühlt! Ihr wart hier wie eine Familie für mich und die Terrasse mit Grill war unsere Gemeinschaftsküche. Danke für die Gemeinschaft und den großen Zusammenhalt, der weit über die Arbeitszeiten hinausging. Es hat sich hier selten wie Arbeit angefühlt. Deswegen komme ich auch jetzt nicht umhin euch alle namentlich zu nennen und euch zu danken: Dr. Wolfgang Milius, Hussein Kalo, Matthias Stöter, Josef Hausner, Bashar Diar-Bakerly, Paul Niemietz, Kilian Bärwinkel, Martin Schieder, Mazen Ziadeh, Thomas Lunkenbein, Johannes Wittmann, Manuela Stirner, Sebastian Koch, Markus Herling, Daniel Gunzelmann, Christian Butterhof, Thomas Martin, Patrick Feicht, Mario Liebl, Michael Schütz, Marko Schmidt und Daniel Kunz. Besonders möchte ich meine Bürokolleginnen, Caroline Keenan, Ramona Deinlein und Julia Wack, hervorheben, die sich immer tapfer anhören mussten, was mich gerade wieder in den Wahnsinn trieb.

Dann danke ich noch meiner Familie, im Besonderen meiner Mutter und meiner Oma Meister, die mich immer auf meinem Weg, auch aus der Ferne, unterstützt haben. Es tat gut eine letzte chemiefreie Bastion zu wissen, in die ich mich zurückziehen konnte. Tut mir Leid, dass ich nicht so oft davon Gebrauch gemacht habe.

Zuletzt gilt mein Dank meinem größten Schatz, meinem Freund Daniel Kunz, bei dem ich mich immer anlehnen durfte und der mir während meines Studiums und meiner Promotion die größte Unterstützung war. Eine Umarmung von dir hat jeden wissenschaftlichen Rückschlag vergessen gemacht. Es ist schön jemanden zu haben mit dem man sich erst fachlich unterhalten und im nächsten Moment so hemmungslos albern sein kann, wie ich es mir nur sehr selten zugestehe. Danke, dass du mich immer wieder daran erinnerst hast, dass es auch noch etwas anderes als Arbeit gibt, mir in schweren Zeiten immer beigestanden bist und mich allen mit Macken liebst. Danke, dass es dich gibt und du immer weißt was ich denke.

9. Erklärung des Verfassers

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Weiterhin bestätige ich, dass ich weder diese noch eine andere Promotion an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, 27. September 2011

Dunja Hirsemann